PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 16 — 15. August 1932 — Redaktionsschluß für Nr. 18 am 1. September 1932. — 33. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

H. Menke, Röntgeninterferenzen an Flüssigkeiten (*Hg, Ga, CCl_4*). S. 593.

F. Ehrhardt, Röntgeninterferenzen an Molekülen mit zwei Kohlenstoffatomen. S. 605.

E. Habann, Der Schwingkristall und seine technische Gestaltung. S. 615.

H. Th. Wolff, Zur Theorie des Kristallphotoeffektes. S. 621.

H. Bölling, Untersuchung der Emission von Gläsern der Zusammensetzung $B_2O_3 + Na_2O$. S. 625.

Besprechungen:

A. Boutaric, Les Colloides et l'État Colloidal. S. 632.

Personalien. S. 632.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Röntgeninterferenzen an Flüssigkeiten[1] (*Hg, Ga, CCl_4*).

Von Helmut Menke.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung	593
II. Theorie.	
A. Kohärente und inkohärente Streuung des Einzelatoms	594
B. Die Streuung einatomiger Flüssigkeiten	595
C. Die Streuung des flüssigen Tetrachlorkohlenstoffs	596
III. Versuchsanordnung und technische Einzelheiten	598
IV. Diskussion der Einzelergebnisse	
A. Quecksilber (*Hg*)	599
B. Gallium (*Ga*)	600
C. Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4)	601
V. Die allgemeinen Dichteschwankungen in der Elektronenverteilung und die Atomanordnung in Flüssigkeiten	603
Literaturverzeichnis	604

I. Einleitung.

Die schnelle Entwicklung, die die Kristallstrukturuntersuchung mit Röntgenstrahlen bei ihrem Entstehen genommen hat, beruht wohl zum wesentlichen Teil darauf, daß man bei der ersten Anwendung dieser Methode ein gutes Bild über den ungefähren Aufbau der Kristalle zur Verfügung hatte. Hauy, Bravais, Sohnke, Schönflies u. a. hatten die regelmäßige Gestalt und Struktur der Kristalle schon lange mit der Annahme eines geordneten Aufbaues der Moleküle zu erklären versucht.

Für den amorphen Zustand fehlte ein solches Strukturbild, da man höchstens auf eine völlig regellose Anordnung der kleinsten Teilchen rechnen konnte. Debye zeigte 1915 (1), daß trotz dieser Regellosigkeit bei feingepulverten Kristallen ein Interferenzeffekt übrigblieb und dehnte zugleich diese Methode auf völlig amorphe Körper, auf Flüssigkeiten aus (2). Die Aufnahmen an flüssigem Benzol und Wasser zeigten intensive Ringe. Zunächst wurde diese Erscheinung irrtümlich als innere Interferenz angesehen. Aus dem Befund an Wasser konnte Debye erstmalig schließen, daß neben den inneren Interferenzen eine äußere Interferenzerscheinung von Molekül zu Molekül vorhanden sein mußte. 1920 hat Debye auf dem Naturforschertag in Bad Nauheim nochmals für diese Interferenzen die Molekülanordnung verantwortlich gemacht und Friedrich und Bender haben die dort gegebenen Anregungen auszuwerten versucht (3).

Bei der schon oben genannten Schwierigkeit, a priori mit genaueren Vorstellungen über den Bau der Flüssigkeiten an die quantitative Deutung der experimentellen Ergebnisse heranzugehen, beschränkte man sich in der Folge meist auf den Einfluß, den die Molekülgestalt, die Temperatur, Viskosität usw. auf das Röntgenbild hatten. Eine kurze historische Skizze der

1) Leipziger Dissertation.

Gesamtentwicklung dieser Fragen ist schon früher gegeben (4).

Nachdem man heute in der Lage ist, die Streuung von Einzelatomen mit ziemlicher Genauigkeit anzugeben, kann man darangehen, die beobachteten Interferenzen an einatomigen Flüssigkeiten zu verwerten, um zu einem Bilde ihrer atomistischen Struktur, d. h. zu einer Aussage über die Lagerung der Atome zu gelangen. Die Arbeiten Debyes und seiner Schüler (5) (17) über die Streuung einzelner Moleküle gestatten bei molekularen Flüssigkeiten schließlich auch eine Trennung des inner- und intermolekularen Anteils der Streuung durchzuführen und so den Einfluß der Anordnung der Moleküle isoliert zu diskutieren. Allerdings erschweren sich die Verhältnisse bedeutend, wenn man bei nichtkugelförmigen Molekülen die Veränderungen in der Anordnung berücksichtigt, die durch die geometrische Gestalt des Moleküls bedingt sind. Stewart (6) hat für die so entstehende Ordnung den Namen „cybotactic state" eingeführt.

Die vorliegende Arbeit behandelt nun als Beispiel für Flüssigkeiten, die aus Atomen aufgebaut sind, Quecksilber und Gallium. Quecksilber schien uns besonders geeignet, da man aus thermodynamischen Messungen weiß, daß es der idealen Flüssigkeit am nächsten steht. Es läßt sich zeigen, daß diese Annahme zu Recht besteht. Komplizierter werden die Verhältnisse beim Gallium. Hier scheint keine vollkommene Kraftsymmetrie mehr vorhanden zu sein, was sich im Röntgenbild klar zu erkennen gibt.

Wie schon oben erwähnt, ist für eine Flüssigkeit, die aus Molekülen aufgebaut ist, eine quantitative Deutung immer dann unmöglich, wenn die geometrische Gestalt des Einzelmoleküls nicht kugelsymmetrisch ist, da in einem solchen Falle die Lagenanordnung als Funktion eines Abstandes und eines Winkels definiert werden muß, wobei diese Variablen nicht voneinander abhängig zu sein brauchen. Als Beispiel wurde deshalb Tetrachlorkohlenstoff genommen, bei dem die Molekülgestalt vielleicht keinen „cybotactic state" erwarten lassen sollte, und dessen Streuung im Gaszustand genau bekannt ist. Wie sich im folgenden ergeben wird, zeigen die CCl_4 Moleküle aber trotz hoher geometrischer Symmetrie eine winkelabhängige Richtungsverteilung.

II. Theorie.

A. Kohärente und inkohärente Streuung des Einzelatoms.

Die Streuung des Einzelatoms ist in letzter Zeit sehr intensiv diskutiert worden (31). Zur Hervorhebung der Bedeutung dieses Punktes, speziell für den vorliegenden Zweck, sei ein kurzer Überblick über den gegenwärtigen Stand der Frage gegeben.

Die endliche Ausdehnung des Atoms und sein elektronischer Aufbau gibt Veranlassung zu Interferenzen, die von den Streuwellen der einzelnen Elektronen herrühren. Als eine unseren Bedürfnissen vorläufig genügende Annahme über die Elektronenverteilung hat sich die von Thomas (7) und Fermi (8) gemachte erwiesen. Bekanntlich behandeln sie die Elektronen als entartetes Gas und gelangen schließlich zu einer Funktion, durch die bei Einführung eines charakteristischen Atomradius die Elektronenverteilung aller Atome gleichzeitig gegeben ist. Mit Hilfe dieser Funktion errechnet sich dann der Amplitudenfaktor einer gestreuten Röntgenwelle zu

$$\psi = \frac{Z}{ksa}\int_0^\infty \varphi^{1/2} x^{1/2} \sin ksax\,dx, \qquad (1)$$

dabei ist

Z Ordnungszahl des Atoms,

$k = \frac{2\pi}{\lambda}$, λ Wellenlänge des Lichtes,

$s = 2\sin\frac{\vartheta}{2}$, ϑ der Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Strahl,

φ das Potential in Einheiten $V_0 = \frac{Z \cdot e}{a}$ gemessen,

$a = \frac{0{,}47}{Z^{1/3}}$ ein charakteristischer Atomradius,

und

$x = \frac{r}{a}$, wenn r der Kernabstand ist.

Die Intensität ist dann proportional zu ψ^2. Schließlich muß der ganze Ausdruck noch mit

$$\frac{1+\cos^2\vartheta}{2},$$

dem Polarisationsfaktor, multipliziert werden.

Dieser Thomas-Fermische Ansatz, von Debye (14) für Röntgenzwecke ausführlich diskutiert, ist bei den folgenden Untersuchungen stets zugrunde gelegt. Eine andere, besonders von Hartree u. a. angewandte Methode, berücksichtigt zur Berechnung dieses Atomformfaktors auch die Feinheiten der einzelnen Elektronenschalen in höherer Annäherung. Dabei werden die Beiträge jeder Schale einzeln berechnet. Für Atome hohen Atomgewichts wird diese Rechnung jedoch zu kompliziert und ist eigentlich unnötig, weil hier die Voraussetzungen des Thomas-Fermischen Modells sehr gut erfüllt sind. James und Brindley haben das gesamte zur Verfügung stehende Material zusammengestellt und erweitert (11).

Neben der kohärenten Strahlung enthält die Streustrahlung noch einen inkohärenten Anteil, der bei allen breiten Interferenzbanden experimentell nicht vom kohärenten Anteil getrennt werden kann. Heisenberg (12) hat nun in letzter Zeit eine Formel angegeben, die auch die inkohärente Strahlung durch Tabulierung einer einzigen Funktion für jedes Atom zu ermitteln gestattet und Bewilogua (13) hat die numerische Auswertung und Diskussion für den experimentellen Gebrauch durchgeführt. Die Streuintensität wird

$$S_i = Z\left[1 - \int_0^{\xi_0} \xi^2 d\xi \left|\left(\frac{\varphi(\xi)}{\xi}\right)^{1/2} - v\right|^2 \left|\left(\frac{\varphi(\xi)}{\xi}\right)^{1/2} + \tfrac{1}{2}v\right|\right] \quad (2)$$

wo

$$\xi = \frac{x}{a} \cdot N^{1/3}$$

und

$$v = \frac{ksa}{(6\pi Z)^{1/3}},$$

die übrigen Werte in derselben Bedeutung wie in (1) genommen. Der charakteristische Unterschied liegt vor allen Dingen in der Abhängigkeit von $Z^{-2/3}$, statt von $Z^{-1/3}$ bei der kohärenten Streuung.

Die Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Totalintensitäten ist recht befriedigend. Die Berücksichtigung der inkohärenten Strahlungen für die vorliegenden Messungen erfolgte an Hand der von Bewilogua (13) tabellierten generellen Funktion.

Wie in den beiden letztgenannten Arbeiten schon ausgeführt ist, sind für sehr leichte Atome Abweichungen für die kohärente Streuung zu erwarten, da der Thomas-Fermische Ansatz hier die Elektronenverteilung nicht gut wiedergibt. Für die uns interessierenden schweren Atome besteht jedoch eine andere Korrektur. Die Energie $h\nu$ der einfallenden Röntgenwelle ist nicht mehr für alle Schalen groß gegen die Ionisierungsspannung. Daher können die innersten Elektronen nicht mehr an der Streuung so mitwirken, wie das in der Formel eingesetzt ist. Freilich hat diese Bemerkung nur einige Bedeutung für den kohärenten Anteil, weil bei schweren Atomen die inkohärente Strahlung von untergeordneter Bedeutung ist.

Zur Erläuterung sollen die betreffenden Werte angegeben werden. Die verwandten Primärwellenlängen sind $Cu\,K_\alpha = 1{,}539$ Å. E. und $Mo\,K_\alpha = 0{,}709$ Å. E. Die Absorptionskanten des Hg liegen bei

$$K = 0{,}1479 \text{ Å. E.}$$
$$L_{22} = 1{,}0067 \text{ Å. E.}$$
$$L_{21} = 0{,}870 \text{ Å. E.}$$
$$L_{11} = 0{,}8335 \text{ Å. E.}$$

Für Mo-Strahlung liegt also die K-Absorption unter der eingestrahlten Wellenlänge, für Cu-Strahlung die K- und L-Absorption. Entsprechend werden die Intensitäten nach großen Winkeln, bei denen der Einfluß der inneren Schalen stärker wird, zu schwach. Bei Bestrahlung des Hg mit $Mo\,K_\alpha$ werden schließlich noch die L-Linien in Emission von 1,46 bis 0,84 Å. E. angeregt, wobei das kurzwellige Spektrum nicht völlig wegzufiltern ist, so daß hierbei eine etwas zu starke Intensität nach großen Winkeln auftritt.

Die K-Absorption des Ga liegt mit 1,19 Å. E. wesentlich günstiger. Daher kommt es, daß wir einige geringfügige Andeutungen dafür finden werden, daß der berechnete Formfaktor für Hg etwas weniger paßt als der für Ga.

B. Die Streuung einatomiger Flüssigkeiten.

Bei Berechnung der Streuintensität regellos orientierter Teilchen im Röntgenlicht geht Debye von dem Beitrag aus, den ein Teilchen zur Momentanamplitude des Streulichts beiträgt. Sind

$k = \frac{2\pi}{\lambda}$, λ die Wellenlänge des Lichtes,

$\mathfrak{s} = \mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0$, $\mathfrak{S}_0$ und $\mathfrak{S}$ die Vektoren der Einfalls- und Streurichtung,

$\mathfrak{r}_n$ der Lagenvektor des n-ten Teilchens vom Fixpunkt,

so wird die Amplitude $\psi \cdot e^{ik(\mathfrak{s}, \mathfrak{r}_n)}$ und die Totalamplitude durch Summierung über alle bestrahlten Teilchen

$$\psi \sum_n e^{ik(\mathfrak{s}, \mathfrak{r}_n)}, \quad (3)$$

wenn ψ der Atomformfaktor ist.

Die Intensität erhält man durch Multiplikation von Gl. 3 mit dem konjugierten Wert und Berücksichtigung der Polarisation zu

$$J = \frac{1 + \cos^2\vartheta}{2} \psi^2 \sum_m \sum_n e^{ik(\mathfrak{s}, \mathfrak{r}_m - \mathfrak{r}_n)}. \quad (4)$$

Da sich die Teilchen in Wärmebewegung befinden, ist aber nur ein Mittelwert meßbar, dessen Ermittlung die Hauptaufgabe darstellt. Für Teilchen, die regellos verteilt angenommen werden und nur durch ihr Eigenvolumen die gegenseitige Annäherung begrenzen, erhält Debye (9) für die mittlere Intensität den Ausdruck

$$J = \frac{1 + \cos^2\vartheta}{2} \psi^2 N \left[1 - \frac{\Omega}{V} \Phi(2ksa)\right], \quad (5)$$

wobei $\Omega = N \frac{4\pi}{3} (2a)^3$ das Volumen der Wirkungssphären, V das makroskopische Gesamt-

volumen, N die Zahl der bestrahlten Teilchen und

$$\Phi(2ksa) = \Phi(u) = \frac{3}{u^3} \cdot (\sin u - u \cos u)$$

mit $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ und $s = 2 \sin \frac{\vartheta}{2}$.

Die Formel stellt nur den Anfang einer Reihenentwicklung nach Potenzen von $\frac{\Omega}{V}$ dar, ist also für größere Dichte nicht zu verwenden. Sie erklärt aber eben durch das Zusatzglied mit $\frac{\Omega}{V}$, wie eine äußere Interferenzwirkung der Atome untereinander mit Vergrößerung der Dichte einsetzt. Flüssigkeiten wie *Hg* zeigen aber sehr stark ausgeprägte Interferenzen, die weit hinausgehen über das, was man nach Gl. 5 erwartet. Es muß also hier eine gewisse mittlere Ordnung in der Atomverteilung vorhanden sein, und diese Ordnung gilt es zu bestimmen.

Wenn die Atome nach allen Richtungen gleich wirken, kann man allgemein die zu untersuchende Ordnung beschreiben durch eine Wahrscheinlichkeitsfunktion, die nur vom Abstand abhängt. Sie sei in folgender Weise definiert:

Das ganze Volumen sei V; in diesem Volumen betrachte man zwei Volumenelemente dV_1 und dV_2 im Abstande r. Dann fixiere man zwei bestimmte Atome 1 und 2. Die Wahrscheinlichkeit, 1 in dV_1 und 2 in dV_2 zu finden, wird dann darstellbar sein durch den Ansatz

$$W(r) \cdot \frac{dV_1}{V} \cdot \frac{dV_2}{V}.$$

Durch die Wahrscheinlichkeitsfunktion $W(r)$ ist eine eventuelle mittlere Regelmäßigkeit der gegenseitigen Anordnung ausgedrückt.

Macht man den gegebenen Ansatz, so läßt sich die mittlere Intensität I bestimmen. Man findet, wenn N die Anzahl Teilchen im bestrahlten Volumen V ist und d definiert wird durch den Ansatz

$$d^3 = V/N$$

(so daß d das einem Teilchen zur Verfügung stehende Volumen darstellt), das folgende Resultat (4):

$$J = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} N \psi^2 \left[1 - \frac{4\pi}{d^3} \int_0^\infty (1 - W) \frac{\sin ksr}{ksr} \cdot r^2 dr \right]. \tag{6}$$

Über das Aussehen der eingeführten Wahrscheinlichkeitsfunktion läßt sich nun a priori keine Aussage machen. Die Frage ist, wie diese Funktion aus der experimentell ermittelten Streuung berechenbar ist. Für die Durchführung der Aufgabe ist es bequem, die Gl. 6 etwas anders zu schreiben.

Unter Einführung der dimensionslosen Variablen $\varrho = \frac{r}{\lambda}$ wird aus Gl. 6

$$J = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} N \psi^2 \left[1 - \frac{\lambda^3}{d^3} \frac{2}{s} \int_0^\infty \varrho [1 - W] \sin 2\pi \varrho s d\varrho \right]. \tag{7}$$

Macht man den Ansatz

$$J = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} N \psi^2 E(s) \tag{8}$$

für die auf Absorption korrigierte Intensität, so ist $E(s)$ als experimentell bekannt anzusehen, da der Atomformfaktor ψ selber schon bekannt ist. An Stelle von Gl. 7 kann man also schreiben:

$$s[1 - E] = 2 \frac{\lambda^3}{d^3} \int_0^\infty \varrho [1 - W] \sin 2\pi \varrho s d\varrho.$$

Dieser Ausdruck läßt sich nun nach dem Fourierschen Satz umkehren, und man erhält

$$\varrho [1 - W] = 2 \frac{d^3}{\lambda^3} \int_0^\infty s[1 - E] \sin 2\pi \varrho s ds. \tag{9}$$

Da $s[1 - E]$ experimentell bekannt ist, läßt sich auf diese Weise W als Funktion des gegenseitigen Abstandes bestimmen.

C. Die Streuung des flüssigen CCl_4.

Für flüssiges CCl_4 werden die Verhältnisse bei Beibehaltung derselben Voraussetzungen etwas komplizierter. Einmal streuen zweierlei Arten Atome (C, Cl), und weiter hat man zu unterscheiden, ob zwei von Atomen herrührende Streuwellen von gleichen oder verschiedenen Molekülen kommen.

Seien m, n die Indizes der verschiedenen Moleküle, μ, ν die der Atome je eines Moleküls, und sei durch M die Mittelwertbildung über alle Lagen im Raume angedeutet, so wird die Totalintensität proportional zu

$$\sum_m \sum_n \sum_\mu \sum_\nu M\{\psi_\mu \psi_\nu e^{ik(\mathfrak{s}, \tau_{m\mu} - \tau_{n\nu})}\}. \tag{10}$$

In dieser Summe kommen nun Glieder vor, die sich auf das gleiche Molekül und solche, die sich auf verschiedene Moleküle beziehen. Wir betrachten sie gesondert.

a) Für $m = n$, d. h. die Streuung eines Einzelmoleküls wird in bekannter Weise (17):

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{\mu}\sum_{\nu} M\{\psi_\mu \psi_\nu e^{ik(\mathfrak{s},\, \mathfrak{r}_{m\mu}-\mathfrak{r}_{n\nu})}\} = \\ &\sum_{\mu}\sum_{\nu} \psi_\mu \psi_\nu \frac{\sin ksl_{\mu\nu}}{ksl_{\mu\nu}} = \\ &\psi_C^2 + 4\psi_C^2 + 8\psi_C\psi_{Cl}\frac{\sin ksl_{C-Cl}}{ksl_{C-Cl}} \\ &\quad + 12\psi_{Cl}^2 \frac{\sin ksl_{Cl-Cl}}{ksl_{Cl-Cl}}, \end{aligned}\right| \qquad (11)$$

wobei l die durch die Indizes bezeichneten Abstände sind.

b) Für $m \neq n$ ist es bequem, die Vektoren $\mathfrak{r}_{m\mu} - \mathfrak{r}_{n\nu}$ in zwei Teile zu spalten. Seien $\mathfrak{R}_m$ resp. $\mathfrak{R}_n$ die Vektoren von einem beliebigen Fixpunkt zum Mittelpunkt (C-Atom) eines der Moleküle m resp. n und $\mathfrak{r}_{m\mu}$ resp. $\mathfrak{r}_{n\nu}$ die vom Fixpunkt zu den einzelnen Atomen, so ist (s. Fig. 1)

$$\mathfrak{r}_{m\mu} = \mathfrak{R}_m + \mathfrak{v}_{m\mu}$$
$$\mathfrak{r}_{n\nu} = \mathfrak{R}_n + \mathfrak{v}_{n\nu},$$

daher

$$\mathfrak{r}_{m\mu} - \mathfrak{r}_{n\nu} = (\mathfrak{R}_m - \mathfrak{R}_n) + (\mathfrak{v}_{m\mu} - \mathfrak{v}_{n\nu}),$$

wenn noch $\mathfrak{v}$ die Vektoren vom Mittelpunkt zu den einzelnen Atomen sind.

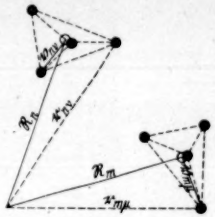


Fig. 1.

Die Summenformel (10) wird danach

$$\sum_m \sum_n \sum_\mu \sum_\nu M\{\psi_\mu \cdot \psi_\nu \cdot e^{ik(\mathfrak{s},\, \mathfrak{R}_m - \mathfrak{R}_n)}\, e^{ik(\mathfrak{s},\, \mathfrak{v}_{m\mu} - \mathfrak{v}_{n\nu})}\}$$

Die Mittelwertbildung erfolgt dann im einen Fall durch Integration über alle Volumenelemente dV_m. dV_n und im anderen Fall über die Elemente der räumlichen Winkel $d\Omega_m$, $d\Omega_n$.

Eine eventuell vorhandene mittlere Regelmäßigkeit in der gegenseitigen Anordnung wird wieder durch die schon oben definierte Wahrscheinlichkeitsfunktion W berücksichtigt und man erhält so

$$\iint W \frac{dV_m}{V}\frac{dV_n}{V} e^{ik(\mathfrak{s},\, \mathfrak{R}_m - \mathfrak{R}_n)} \iint \frac{d\Omega_m}{4\pi}\frac{d\Omega_n}{4\pi} e^{ik(\mathfrak{s},\, \mathfrak{v}_{m\mu} - \mathfrak{v}_{n\nu})}.$$

Der Faktor mit $(\mathfrak{R}_m - \mathfrak{R}_n)$ gibt dann den Einfluß der Lagenanordnung der Moleküle nach Integrierung und Summierung wieder zu (4):

$$N\frac{4\pi}{d^3}\int_0^\infty (1-W)\frac{\sin ksr}{ksr} r^2 dr. \qquad (12)$$

Der zweite Faktor, der durch Kombination der Streuamplituden der Atome ungleicher Moleküle zustande gekommen ist, wird schließlich

$$\sum_\mu \sum_\nu \psi_\mu \psi_\nu \frac{\sin ksl_{C,\mu}}{ksl_{C,\mu}} \cdot \frac{\sin ksl_{C,\nu}}{ksl_{C,\nu}} = \psi_C^2 + 8\psi_C\psi_{Cl}\frac{\sin ksl_{C-Cl}}{ksl_{C-Cl}} + 16\psi_{Cl}^2\left(\frac{\sin ksl_{C-Cl}}{ksl_{C-Cl}}\right)^2. \qquad (13)$$

Nennen wir den vom Einzelmolekül herrührenden Ausdruck $11\,F_i$ und den von $13\,F_a$, so bekommt man als Gesamtformel

$$J = \frac{1+\cos^2\vartheta}{2} N\left[F_i - F_a\frac{4\pi}{d^3}\int_0^\infty (1-W)\frac{\sin ksr}{ksr} r^2 dr\right] \qquad (14)$$

oder wieder in anderer Schreibweise $\left(\varrho = \frac{r}{\lambda}\right)$

$$J = \frac{1+\cos^2\vartheta}{2} N\left[F_i - F_a\frac{\lambda^3}{d^3}\frac{2}{s}\int_0^\infty (1-W)\varrho \sin 2\pi\varrho s d\varrho\right].$$

Da im vorliegenden Falle $F_i \neq F_a$ ist, läßt sich das Integral nicht ohne weiteres umkehren. Man kann deshalb versuchen, die beim Hg gewonnene Wahrscheinlichkeitsfunktion auf das CCl_4 zu übertragen.

Wenn für Hg $W = f\left(\frac{r}{d}\right)$, wobei der mittlere Atomabstand d durch die Beziehung $Nd^3 = V$ gegeben sei, so ist die Anzahl Atome in dP

$$dn = NW\frac{dP}{V} = f\left(\frac{r}{d}\right)\frac{NdP}{V} = f\left(\frac{r}{d}\right)\frac{dP}{d^3}$$

und dementsprechend für CCl_4

$$dn_1 = f\left(\frac{r}{d_1}\right)\frac{dP_1}{d_1^3} = N_1 W_1 \frac{dP_1}{V_1}$$

in (14) eingesetzt.

$$J = \frac{1+\cos^2\vartheta}{2} N_1 \left[F_i - F_a 4\pi \int_0^\infty \left\{1 - f\left(\frac{r}{d_1}\right)\right\} \frac{\sin ksr}{ksr} r^2 dr\right]$$

und für $\varrho_1 = \frac{r}{d_1}$

$$J = \frac{1+\cos^2\vartheta}{2} N_1 \left[F_i - F_a 4\pi \int_0^\infty \left\{1 - f(\varrho_1)\right\} \frac{\sin ksd_1\varrho_1}{ksd_1\varrho_1} \varrho_1^2 d\varrho_1\right].$$

Nun haben wir früher für Hg erhalten (8):

$$J = \frac{1+\cos^2\vartheta}{2} N\varphi_{Hg}^2 E(kds)$$

d. h.

$$4\pi \int_0^\infty \{1 - f(\varrho)\} \frac{\sin ksd\varrho}{ksd\varrho} \varrho^2 d\varrho = 1 - E(kds).$$

Da es gleichgültig ist, ob die Integrationsvariable ϱ oder ϱ_1 heißt, folgt für CCl_4

$$J = \frac{1+\cos^2\vartheta}{2} N_1 [F_i - F_a \{1 - E(kd_1 s)\}]. \quad (15)$$

Die experimentelle Funktion läßt sich so, auf das Molekülvolumen des CCl_4 korrigiert, übertragen, und man kann mit Hilfe dieses Ansatzes die Streuung des flüssigen CCl_4 in seinen verschiedenen Faktoren diskutieren.

III. Versuchsanordnung und technische Einzelheiten.

Die Streuversuche wurden an freien Flüssigkeitsoberflächen durchgeführt. Im Zentrum einer zylinderförmigen Filmkassette befand sich ein Näpfchen mit der zu untersuchenden Substanz, auf die durch eine Blende unter einem festen Winkel α ein Röntgenstrahlbündel fiel (Fig. 2).

Der Einfallswinkel war bei den vorliegenden Experimenten entweder $\alpha = 5°$ oder $\alpha = 15°$. Die Blenden hatten eine Länge von 60 mm mit einer Öffnung von $0{,}2 \times 2$ mm² für $\alpha = 5°$ und $0{,}6 \times 2$ mm² für $\alpha = 15°$, so daß stets eine Fläche von ca. 5 mm² bestrahlt wurde. Die Justierung dieser Fläche in das Zentrum der Filmkassette wurde teils mit der Spitze eines zentrierten Stabes, teils mit einem Fernrohr und Fadenkreuz durchgeführt. Die Filmkassette hatte einen Radius von ca. 30 mm.

Die beschriebene Anordnung hat den Vorteil, daß sich die durch Absorption bedingte Korrektion einfach und exakt berücksichtigen läßt. Eine kleine Rechnung zeigt (4), daß die Intensität um den Faktor

$$\frac{1}{\mu}\frac{\sin(\vartheta - \alpha)}{\sin\alpha + \sin(\vartheta - \alpha)}$$

gefälscht wird. Dabei ist μ der Absorptionskoeffizient, α der Einfallswinkel und ϑ der Streuwinkel gegen den Primärstrahl. Für die

Fig. 2.
K = Kassette; B = Blende; N = Näpfchen; S = Stellschraube für das Näpfchen; J = Justierstab.

benutzten z sind die Absorptionskurven in Fig. 3 aufgetragen.

Besondere Sorgfalt mußte auf Monochromasie der Strahlung gelegt werden, da eine quantitative Auswertung der Aufnahmen erfolgen sollte. Die meisten Aufnahmen wurden mit gefilterter Strahlung gemacht und nur hin und wieder Kontrollaufnahmen mit Röntgenlicht, das durch Reflexion an einem Steinsalzkristall monochromatisiert war. Um ein Optimum an Spektralreinheit bei Filterung zu erhalten, wurde die Spannung so gewählt, daß bei guter Ausbeute an charakteristischer Strahlung möglichst wenig harte Brennstrahlung vorhanden war. Durch die obengenannten Kontrollaufnahmen und durch Variation von Spannung und Filterdicke konnte die Gleichartigkeit des gestreuten Lichtes für verschiedene Winkelbereiche geprüft werden. Für CuK_α ergab sich als günstigste Spannung ca. 15 kV, für MoK_α 30 kV. Auch Prins (10) hat mit derselben Methode befriedigende Resultate erhalten.

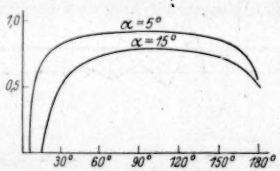


Fig. 3. Absorption als Funktion des Streuwinkels.

Eine Veränderung der Spektralverteilung, wie sie bei Durchstrahlung eines Flüssigkeitstropfens oder freifließenden Strahles von Thibaud und Trillat (15) und H. H. Meyer (16) gefunden wurde, kommt bei der hier benutzten Anordnung nicht in Betracht.

Als Hochspannungsquelle diente ein Neo-Intensiv-Apparat von Siemens-Reiniger-Veifa. Bei vergleichsweisem Arbeiten mit Elektronen- und Ionenröhren zeigte sich, daß die verwendete Ionenröhre Haddingscher Bauart eine wesentlich günstigere Spektralverteilung des emittierten Lichtes aufwies.

Schließlich mußte noch die im Streulicht angeregte Eigenstrahlung der untersuchten Stoffe weggefiltert werden. Die *Cl*-Eigenstrahlung des CCl_4 wurde durch eine 0,15 mm dicke *Al*-Folie fortgenommen. Die durch *Mo*-Strahlung angeregten *L*-Linien des *Hg* wurden mit 1,5 mm *Al* weggefiltert und ebenso die *K*-Linien des *Ga*.

Die photometrische Auswertung der Aufnahmen, Behandlung der Filme, Umrechnung auf Intensitäten wurde völlig in der von Bewilogua (17) beschriebenen Methodik ausgeführt.

IV. Diskussion der Einzelergebnisse.

A. Quecksilber.

Die Aufnahmen an flüssigem Quecksilber zeigen in fast periodischer Aufeinanderfolge sehr deutliche Maxima und Minima. In Fig. 4 ist die nach Gl. 8 korrigierte experimentelle Intensität $E(s)$ wiedergegeben.

Daß s dabei größer als 2 wird, erklärt sich daraus, daß die Intensitätskurve, die mit *Mo*-Strahlung erhalten wurde, auf *Cu*-Strahlung umgerechnet ist. Für *Mo*-Strahlung ist die Intensität unter 90° oder $s \sim 3{,}0$ wegen der Faktoren $\frac{1+\cos^2\vartheta}{2} \cdot \psi^2$ auf $\sim \frac{1}{15}$ des Wertes bei $s = 1{,}2$ abgesunken, so daß sich geringe Kornschwankungen und Änderungen in der Schleierschwärzung des Films stark bemerkbar machen. Die schon S. 595 erwähnten Abweichungen vom theoretisch berechneten Atomformfaktor, die durch die *K*- und *L*-Schalen bedingt sind, werden hier ebenfalls sehr einflußreich. So sind die direkt photographisch erhaltenen Intensitäten für $s > 2{,}0$ nicht genauer als $\pm$ 15—20%. Für $s < 1{,}8$, d. h. für die ersten drei Maxima, sind diese Einflüsse entsprechend geringer, so daß hier der Fehler je nach Winkellage $\pm$ 5—10% nicht überschreitet[1]).

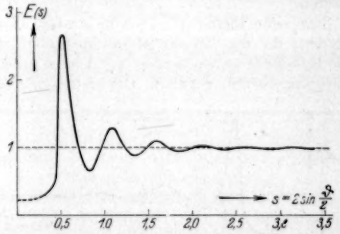


Fig. 4. $E(s)$ für *Hg*.

Da die korrigierte Intensität $E(s)$ sich mit wachsendem s einem konstanten Wert nähern muß, wurde für große s auf eine mittlere Intensität E extrapoliert. Die mit *Cu*-Strahlung (d. h. für kleine s) gefundenen Resultate geben den theoretisch zu erwartenden Verlauf sehr gut wieder, so daß aus ihnen diese Konstante bestimmt werden konnte.

1) Bei den ersten Experimenten (4) (18) ist durch einen Fehler bei der Justierung des einfallenden Primärstrahls die Winkellage des ersten Maximums als zu groß gefunden worden. Der Fehler wurde inzwischen beseitigt. Durch eine Kontrollstreuaufnahme an einem *Ni*-Blech mit derselben Apparatur und Justierung konnten die wiedergegebenen Ergebnisse sichergestellt werden. Auf den charakteristischen Verlauf der Wahrscheinlichkeitskurve hat der Fehler keinen Einfluß.

Die Auswertung des experimentellen Ergebnisses erfolgte nun nach Gl. 9:

$$\varrho\,[1-W] = 2\,\frac{d^3}{\lambda^3}\int_0^\infty s\,[1-E]\,\sin 2\pi\varrho s\,ds.$$

Für 12 Werte ϱ des Integrals konnte $W(\varrho)$ mit einem harmonischen Analysator gewonnen werden, weitere 15 Werte wurden durch Planimetrieren berechnet. Das Resultat ist in Fig. 5 aufgetragen.

Die Ordinaten der Kurve geben also für jedes r die Wahrscheinlichkeit an, von zwei markierten Atomen gleichzeitig das eine im Volumelement dV_1, und das andere in dem in festem Abstand r davon befindlichen Element dV_2 zu treffen. Neben starken Bevorzugungen gewisser Abstände werden Zwischenabstände möglichst vermieden.

Für sehr kleine Werte von r muß $W = 0$ werden, da die Atome undurchdringbar sind. Die Resultate haben bis $r = 1{,}5$ Å. eine gute Bestätigung hierfür gegeben. Bei kleineren r oszil-

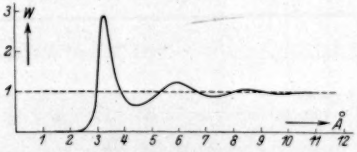


Fig. 5. Wahrscheinlichkeitskurve für *Hg*.

liert die Kurve wieder. Der Grund liegt darin, daß für die Intensitätsmaxima höherer Ordnung, die diesen Teil wesentlich beeinflussen, eine noch genauere Kenntnis ihres Verlaufes vorausgesetzt werden muß. Die Kurve wurde deshalb nicht für Werte kleiner als $r = 1{,}5$ Å. ausgezeichnet.

Für mehr als drei Atomabstände hat sich eine fast völlige Gleichberechtigung aller Lagen eingestellt, so daß man sagen kann, daß in den kleinsten Flüssigkeitsbereichen der Rest einer kristallinen Ordnung vorhanden ist.

Diese Ordnung der Quecksilberatome läßt sich durch einen Modellversuch grob anschaulich darstellen. So wurde eine Statistik von Abständen zweier schwarzer Kugeln in einer Menge Stahlkugeln gemacht. Die Kugeln wurden geschüttelt und dann jedesmal der Abstand der gezeichneten gemessen. Es ergab sich dabei eine Wahrscheinlichkeitsverteilung, die der obigen analog ist. Der Versuch zeigt unmittelbar, daß keinerlei Kräfte wirksam zu sein brauchen, um das Charakteristische der Ordnung hervorzurufen. Eine Lagenbevorzugung ist direkt durch die Raumbeanspruchung der Kugeln gegeben.

Ein zweidimensionales Analogon zu den Röntgenstreubildern erhält man, wenn man eine Schicht Samenkörner auf einer Glasplatte mit sichtbarem Licht durchstrahlt. Mit zunehmender Dichte der Verteilung treten Beugungsringe auf. Prins (19) hat diese Erscheinung im Zusammenhang mit Röntgenstrahlversuchen besprochen.

B. Gallium.

Gallium ist ein silberweißes Metall, das bei 30° schmilzt und dann bis 0° flüssig bleibt. Es wurden Aufnahmen bei 45° C und im unterkühlten flüssigen Zustand bei 18° C gemacht. Die Heizung erfolgte elektrisch. In Fig. 6 ist wieder die korrigierte Intensität $E(s)$ abgebildet. Der Gesamtverlauf ist bis auf ein Nebenmaxi-

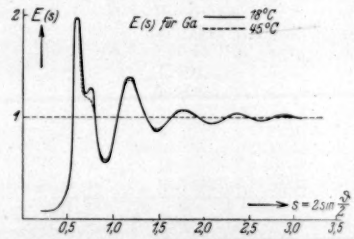


Fig. 6.

mum hinter dem Hauptmaximum ähnlich dem des *Hg*. Das Nebenmaximum wird analog dem Befund an H_2O (16) (20) (21) mit zunehmender Temperatur schwächer.

Es ist nun nicht ohne weiteres statthaft, die theoretische Behandlung und Diskussion wie bei dem Idealfall des *Hg* durchzuführen, da der Ursprung des Nebenmaximums sowohl in einer räumlich unsymmetrischen Anordnung der Atome liegen kann, als auch in der Existenz mehratomiger Moleküle. Anhaltspunkte zur Klärung dieser Frage geben die Strukturuntersuchungen des festen *Ga*.

Jäger, Terpsta und Westenbrink (22) haben die Kristallstruktur goniometrisch und röntgenographisch bestimmt. Bei ditetragonalbipyramidaler Struktur finden sie bei der Betrachtung der Atomebenen parallel (1 1 0) für eine Folge von drei Schichten, zwei Schichten gleicher Anordnung und eine Schicht im größeren Abstand und etwas anderer Anordnung. Ehrenfest (23) hat das Auftreten solcher Atomdoppelschichten durch die Annahme mehratomiger Elektronenbahnen erklärt, die durch das

magnetische und elektrische Verhalten des *Ga* nahegelegt werden[1]).

Wieweit sie sich im einzelnen qualitativ und quantitativ auswirken, läßt sich nicht festlegen. Die Temperaturabhängigkeit des Nebenmaximums der Aufnahme an flüssigem *Ga* läßt aber auf geringe Stabilität und die relativ kleine Störung einer quecksilberähnlichen Streukurve auf einen schwachen Einfluß der Kräfte auf die Grundordnung schließen.

Man kann nun einmal sehen, wie die in bekannter Weise berechnete Wahrscheinlichkeitsfunktion trotz des vorhandenen Nebenmaximums aussieht. Da zeigt sich zunächst, daß der Einfluß des temperaturabhängigen Maximums auf die resultierende Wahrscheinlichkeitskurve sehr gering ist. Ein eventuell existierendes Zwischenmaximum der *W*-Kurve liegt jedenfalls innerhalb der Fehlergrenze des Rechnungsverfahrens. Der relativ hohe *W*-Wert des ersten Maximums und das stärkere Abklingen nach größeren r hin hat seinen Grund in der besseren Ausprägung des zweiten Intensitätsmaximums

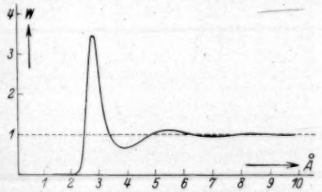


Fig. 7. Wahrscheinlichkeitskurve für *Ga*.

der *E*-Kurve gegenüber dem des *Hg* (Fig. 7). Jedenfalls scheint die Ordnung der *Ga*-Atome für größere Abstände geringer als die der *Hg*-Atome zu sein.

C. Tetrachlorkohlenstoff.

Auf S. 598 ist gezeigt worden, daß die Umkehrung des Wahrscheinlichkeitsintegrals beim CCl_4 wegen der verschiedenartigen inneren und äußeren „Molekülformfaktoren" nicht durchführbar ist. Bei der Auswertung der Aufnahmen ist deshalb nur auf den Polarisations- und Absorptionsfaktor korrigiert und die Umwertung auf wahre Intensitäten durchgeführt. Die so erhaltene Kurve ist mit der theoretisch berechneten

$$F_i - F_a \; [1 - E(kds)]$$

in Fig. 8 zusammen aufgetragen.

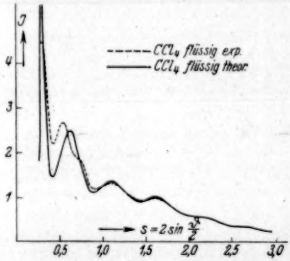


Fig. 8. Streukurve des flüssigen CCl_4.

Um den Einfluß der Wärmebewegung der Atome innerhalb des Moleküls näherungsweise mit zu berücksichtigen, ist für den Streuanteil F_i das experimentell erhaltene Resultat von Bewilogua (17) verwandt[1]). Eine theoretische Berücksichtigung dieses Einflusses auf F_a erwies sich als unnötig, da die Änderungen hierfür außerordentlich geringfügig sind.

Bei den Aufnahmen mit *Mo*-Strahlungen konnte noch eine achte und neunte Intensitätshäufungsstelle gefunden werden. Eine Einzeichnung in die obige Figur war wegen des starken Abfalls der Intensität nicht möglich, doch ist in Fig. 9 eine Photometerkurve einer Aufnahme mit *Mo*-Strahlung abgebildet. Das erste hier sichtbare Maximum entspricht dabei dem dritten mit *Cu*-Strahlung gefundenen.

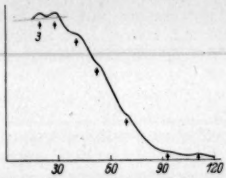


Fig. 9. Photometerkurve einer CCl_4-Aufnahme (Mo-K_α-Strahlung).

Vor der näheren Diskussion der Ergebnisse sei noch auf eine Verwaschung der Intensitätsextrema eingegangen, die speziell beim CCl_4 merkbare Größe annimmt. Die endliche

1) *Bi*, *Sb*, *Ga* zeigen gemeinsam das sonderbare Verhalten, daß ihre diamagnetische Suszeptibilität beim Schmelzpunkt auf mehr als ein Zehntel ihres ursprünglichen Wertes abnimmt. Ebenso wird ihr elektrisches Leitvermögen beim Schmelzen größer. Bei allen drei Stoffen kommen in der Kristallstruktur solche Atomdoppelschichten vor, so daß ein Teil der im flüssigen Zustand als Leitungselektronen dienenden Elektronen im Kristall mehratomige Bahnen umlaufen sollen. (Vgl. hierzu auch die unlängst erschienene Arbeit von Lowance u. Constant (24).)

1) Für die ausführliche Diskussion des Einflusses der Wärmebewegung auf die Streuung bei Gasen s. einen demnächst in dieser Zeitschrift erscheinenden Artikel von R. W. James.

Ausdehnung des strahlenden Volumens bedingt, daß nach einem Punkt P des Films Streulicht unter einem Winkel $\vartheta \pm \delta$ kommt. Der Betrag dieser Korrektion ist um so kleiner, je kleiner die Intensitätsschwankungen und je weiter die Extrema auseinanderliegen. Bei *Hg* und *Ga* läßt sich der Fehler bei den mehr als 30° auseinanderliegenden ersten beiden Maxima auch im ungünstigst angenommenen Falle vernachlässigen. CCl_4 zeigt seine größten Intensitätsschwankungen in dem relativ kleinen Bereich zwischen etwa 15–35°. Weiter hat der hohe Dampfdruck des CCl_4 bei der benutzten Anordnung eine Variation der Höhe der Oberfläche gegen den Zentralpunkt des Apparates zur Folge, die diesen Fehler weiter verstärkt. So wurden die Intensitäten beim CCl_4 gerade im ersten Minimum und zweiten Maximum auf ungefähr 5–6% gefälscht. (Die Abschätzung läßt sich an Hand einer von Bewilogua (17) gegebenen Näherungsformel allerdings nur für die oben berechnete theoretische Kurve machen.) Auch bei Berücksichtigung dieser Korrektion ist jedoch eine Übereinstimmung der beiden Kurven der Fig. 9 nicht zu erreichen, da vor allen Dingen die Lage des 2. und 3. Maximums praktisch nicht dadurch geändert wird[1]).

Bei der Unmöglichkeit, für CCl_4 eine direkte Berechnung der Wahrscheinlichkeitsfunktion $W(r)$ aus den experimentellen Ergebnissen durchzuführen, wurde unter den vereinfachten Voraussetzungen:

1. frei und unbehindert rotierender Moleküle,
2. quecksilberähnlicher Lagenverteilung der CCl_4-Moleküle

die theoretische Intensitätsverteilung gefunden, und es hat sich ergeben, daß diese Bedingungen nicht erfüllt sein können. Die Möglichkeit, den inner- und intermolekularen Streuanteil getrennt zu diskutieren, gestattet es, Näheres über die Ursache der Abweichungen zu erfahren.

In dem in Betracht kommenden Bereich $0{,}4 < s < 0{,}8$ wird vor allen Dingen die Verschiebung des zweiten und die Existenz des dritten experimentell gefundenen Maximums theoretisch nicht wiedergegeben. Auch eine Veränderung der vom *Hg* übertragenen E-Kurve vermag keine wesentliche Änderung herbeizuführen, da der Faktor F_a auch an Stellen maximalen Betrages nicht größer als $\frac{1}{10} F_i$ wird. Zur Veranschaulichung sind in Fig. 10 F_i, F_a, E getrennt aufgetragen und man sieht leicht, was die einzelnen Glieder zur Gesamtintensität

$$F_i - F_a\,[1 - E\,(k\,d\,s)]$$

beitragen. Der starke Abfall von F_a gegen 0 wird aber nur dann geändert, wenn außer dem CCl-Abstand weitere in der Wahrscheinlichkeit bevorzugte Abstände von Atomen ungleicher Moleküle auftreten. Man wird also erwarten dürfen, daß bei großer Annäherung der Moleküle eine völlige Gleichberechtigung aller Orientierungen gegeneinander nicht vorhanden ist.

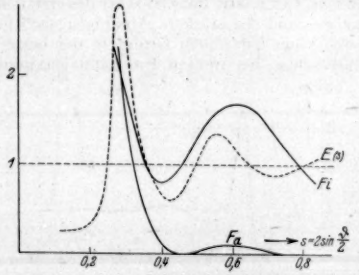


Fig. 10.

Die gute Übereinstimmung des Streuverlaufs bei großen Winkeln vom vierten Maximum an bestätigt die von Debye (26) und Prins (27) gegebene Erklärung, daß hier die äußeren Interferenzen praktisch abgeklungen sind. Für die ersten drei Maxima müssen sie jedoch einen wesentlichen Beitrag geben (26). Ob bei der dadurch notwendig erscheinenden Orientierungsbevorzugung die Gestalt des Moleküls zur Erklärung genügt, ist bei seiner hohen Symmetrie fraglich.

Leider sind röntgenographische Kristalluntersuchungen am CCl_4 noch nicht gemacht. Für Stoffe vom gleichen Typus XY_4 sind bisher zwei verschiedene Strukturen gefunden worden. Mark (28) findet für CJ_4, CBr_4 die möglichst einfache Struktur parallelgestellter Tetraeder. Für SiJ_4, GeJ_4, SnJ_4 geben Hassel und Ringstad (29) jedoch einen wesentlich komplizierteren Aufbau an, bei dem die einem Molekül unmittelbar benachbarten Tetraeder verschiedene Abstände und verschiedene Orientierungen gegeneinander aufweisen.

1) Pierce (25) hat neuestens in einer Arbeit über flüssiges CCl_4 Resultate erhalten, die bei sonst übereinstimmendem Verlauf eine Unstimmigkeit im Verhältnis der Intensität des ersten Minimums zum zweiten Maximum gegenüber der vorliegenden Arbeit zeigt. Er findet den außerordentlich kleinen Wert von 3:10. Wie groß die eventuell vorhandenen Fehler bei der von Pierce verwandten Methode sind, ist nicht angegeben und läßt sich auch nicht aus den gemachten Angaben schätzen.

V. Die allgemeinen Dichteschwankungen in der Elektronenverteilung und die Atomanordnung in Flüssigkeiten.

Zusammenfassend soll noch auf eine Deutungsmethode der Röntgenstrahlinterferenzen an Flüssigkeiten eingegangen werden, die in allgemeinster Form die Elektronenverteilung mit dem experimentellen Streubild verknüpft, ohne irgendwelche Annahmen über sie machen zu müssen.

Unabhängig davon, ob die untersuchte Substanz ein Kristall, ein Gas oder eine Flüssigkeit ist, läßt sich die in ihnen vorhandene Verteilung der Elektronendichte durch ein Fourierintegral wiedergeben und mit dieser Darstellung aus der experimentellen Intensität auf die Dichteverteilung schließen. Für Kristalle ist die Methode schon lange bekannt (30) und für Flüssigkeiten kürzlich von Amaldi (21) verwandt worden.

Wird die Elektronendichte ϱ in einem Volumen V dargestellt als Funktion der Raumkoordinaten x, y, z, so läßt sie sich nach Fourier folgendermaßen darstellen:

$$\varrho(x,y,z) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int\int C(u,v,w)\, e^{2\pi i(ux+vy+wz)}\, du\,dv\,dw.$$

Die Amplitude $C(u,v,w)$ der Partialwelle wird dann

$$C(u,v,w) = \int\int\int \varrho(x,y,z)\, e^{-2\pi i(\mathfrak{v},\mathfrak{r})}\, dx\,dy\,dz\,. \qquad (16)$$

Das Integral erstreckt sich über das Volumen V und statt der Komponenten (u,v,w) und (x,y,z) sind die zugehörigen Vektoren $(\mathfrak{v},\mathfrak{r})$ eingesetzt.

Mit diesem Ausdruck soll jetzt die Totalamplitude der an demselben Volumen V gestreuten Röntgenstrahlung verglichen werden. Die an einem Beobachtungspunkt im Abstand R vom Streuzentrum ankommende Amplitude dA ist:

$$dA = \frac{1}{R}\,\frac{e^2}{mc^2}\,\varrho(x,y,z)\, e^{ik(\mathfrak{s},\mathfrak{r})}\,dx\,dy\,dz,$$

e, m = Ladung, Masse des Elektrons,

c = Lichtgeschwindigkeit,

und damit

$$A = \frac{1}{R}\,\frac{e^2}{mc^2}\int\int\int \varrho(x,y,z)\, e^{ik(\mathfrak{s},\mathfrak{r})}\,dx\,dy\,dz\,. \quad (17)$$

In Wirklichkeit wird die Intensität gemessen, die man aus A durch Multiplikation mit dem konjugierten Wert $\bar{A}$ zu $A\bar{A}$ erhält. Nun unterscheiden sich die Gl. 16 und 17 nur in einem Faktor $\frac{1}{R}\cdot\frac{e^2}{mc^2}$, so daß also zugleich mit der Intensitätsmessung des gestreuten Röntgenlichtes das $C\bar{C} = C^2$, d. h. das mittlere Quadrat der Elektronendichte für Werte von $\mathfrak{v} = -\frac{\mathfrak{s}}{\lambda}$ bestimmt wird. Die Bedeutung von $\mathfrak{v}$ wird dabei durch vergleichende Betrachtung der Ausdrücke

$$e^{ik(\mathfrak{s},\mathfrak{r})} = e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathfrak{s},\mathfrak{r})} \quad \text{und} \quad e^{-2\pi i(\mathfrak{v},\mathfrak{r})}$$

klar. Es entspricht $\frac{\lambda}{(\mathfrak{v})} = d$ der Wellenlänge λ, und $C(u,v,w)\cdot e^{2\pi i(\mathfrak{v}\cdot\mathfrak{r})}$ stellt eine Dichtewelle der Wellenlänge d dar.

Schließlich wird in absolutem Maß ausgedrückt aus $\mathfrak{v} = -\frac{\mathfrak{s}}{\lambda}$ die Braggsche Gleichung

$$\lambda = 2d\sin\frac{\vartheta}{2}.$$

(Das Fehlen des Faktors n besagt, daß bei einer rein periodischen Dichteverteilung die Reflexionen höherer Ordnung nicht auftreten.)

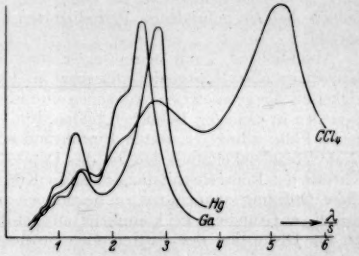


Fig. 11. Mittleres Quadrat der Dichteschwankungen als Funktion von $\frac{\lambda}{s}$.

Die Röntgenstrahlen messen also direkt das mittlere Quadrat der Dichtewellen, die der Braggschen Beziehung genügen.

In Fig. 11 ist die auf Absorption, Polarisation und inkohärente Streuung korrigierte

experimentelle Intensität von *Hg*, *Ga*, CCl_4 als Funktion von $\frac{\lambda}{s}$ aufgetragen. Amaldi hat in seiner Arbeit (21) dasselbe Problem etwas anders behandelt und gefunden, daß das C^2 proportional zur Intensität I multipliziert mit dem Faktor s^2 $\left(s = 2 \sin \frac{\vartheta}{2}\right)$ ist. Das Resultat vereinfacht sich also durch Fortfall des Faktors s^2.

Das *Hg* zeigt einfache Periodizitäten maximaler Intensität, die in einem ganzzahligen Verhältnis zueinander stehen. Beim *Ga* sind diese einfachen Verhältnisse gestört und beim CCl_4 fast ohne Ordnung geworden.

Fragt man jetzt weiter nach der Ursache dieser Periodizitäten, so zeigt sich, daß sie für einfache periodische Dichteschwankungen mit geringer Störung durch die im Anfang beschriebene Methode quantitativ in einer Wahrscheinlichkeitsverteilung der Atomlagen beschrieben werden kann, die auf eine kristallähnliche Beschaffenheit der kleinsten Flüssigkeitsbereiche hinweist. Beim *Hg*, das rhomboedrisch oder hexagonal kristallisiert, ist diese Struktur einfach durch die Raumbeanspruchung der Atome bedingt. Auch *Ga* zeigt diesen der hexagonal dichtesten Kugelpackung ähnelnden Aufbau, doch bleibt eine dem komplizierteren Kristallsystem entsprechende Störung bestehen. Für das CCl_4 konnte schließlich gezeigt werden, daß eine allgemeine, freie und ungehinderte Molekülrotation, trotz der hohen Symmetrie der geometrischen Gestalt des Einzelmoleküls, nicht vorhanden ist. Der Einfluß der gegenseitigen Lagenanordnung der Moleküle ist wieder sehr stark, die Unbestimmtheit des Molekülformfaktors läßt aber nicht entscheiden, ob sie völlig den einfachen, bei *Hg* gefundenen Periodizitäten entspricht.

Abschließend kann man sagen, daß die Grundlage aller Röntgeninterferenzen an Flüssigkeiten die geometrisch gegebenen Ordnungsperioden in kleinsten Bereichen bilden. Für einfache Fälle gelingt es, durch Einführung einer Wahrscheinlichkeitsfunktion in die Debyesche Theorie der Röntgenstreuung amorpher Körper, diese Ordnung quantitativ zu bestimmen und mit dieser Grundlage bei komplizierteren Stoffen an die Diskussion der auftretenden Störungen zu gehen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Phys. Inst. der Universität Leipzig ausgeführt. Herrn Prof. Debye bin ich für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat und seine stete Bereitschaft zu raten, zu größtem Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis.

1) P. Debye, Ann. d. Phys. **46**, 809, 1915; Nachr. d. Gött. Ges. d. Wiss. **1916**, 1.
2) P. Debye u. P. Scherrer, Nachr. d. Gött. Ges. d. Wiss. **1916**, 16.
3) W. Friedrich u. M. Bender, Ann. d. Phys. **73**, 505, 1924.
4) P. Debye u. H. Menke, Fortschr. d. Techn. Röntgenkunde, Bd. 2. Akad. Verlagsges., Leipzig 1931.
5) P. Debye, L. Bewilogua u. F. Ehrhardt, Physik. Zeitschr. **30**, 84, 1929; Sächs. Akad. Math. Ber. **81**, 29, 1929.
P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 142, 1930; Zeitschr. f. Elektrochem. **36**, 612, 1930.
H. Gajewski, Physik. Zeitschr. **32**, 219, 1931; **33**, 122, 1932.
6) G. W. Stewart, Rev. of Modern Physics **2**, 116, 1930.
7) L. H. Thomas, Proc. Cambr. phil. Soc. **23**, 542, 1927.
8) E. Fermi, Zeitschr. f. Phys. **48**, 73, 1928 und Leipz. Vortr. 1928. S. Hirzel, Leipzig.
9) P. Debye, Journ. of Math. Physics, Massachussetts Inst. of Technology **4**, 133, 1925 und Physik. Zeitschr. **28**, 135, 1927.
10) J. A. Prins, Zeitschr. f. Phys. **71**, 445, 1931.
11) R. W. James u. G. W. Brindley, Phil. Mag. **12**, 81, 1931.
12) W. Heisenberg, Physik. Zeitschr. **32**, 737, 1931.
13) L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 740, 1931.
14) P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 419, 1930.
15) J. Thibaud u. J. J. Trillat, Zeitschr. f. Phys. **61**, 816, 1930; **64**, 191, 1930.
16) H. H. Meyer, Ann. d. Phys. **5**, 701, 1930.
17) L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 265, 1931.
18) P. Debye u. H. Menke, Physik. Zeitschr. **31**, 797, 1930.
19) J. A. Prins, Naturwiss. **19**, 435, 1931.
20) G. W. Stewart, Phys. Rev. **37**, 1, 1931.
21) E. Amaldi, Physik. Zeitschr. **32**, 914, 1931.
22) F. M. Jäger, P. Terpstra u. H. G. K. Westenbrink, Zeitschr. f. Krist. **66**, 195, 1928.
23) P. Ehrenfest, Physica **5**, 383, 1925.
24) F. E. Lowance u. F. W. Constant, Phys. Rev. **38**, 1547, 1931.
25) W. C. Pierce, Phys. Rev. **38**, 1413, 1931.
26) P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 348, 1930.
27) J. A. Prins, Zeitschr. f. Phys. **56**, 617, 1929.
28) H. Mark, Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. **57**, 1820, 1924.
29) O. Hassel u. H. Kringstad, Zeitschr. f. Phys. Chem. (B) **13**, 1, 1931.
30) A. H. Compton, X-Rays and Electrons, 1926.
31) W. Ehrenberg u. K. Schäfer, Physik. Zeitschr. **33**, 97, 1932.

(Eingegangen 12. Juli 1932.)

Röntgeninterferenzen an Molekülen mit zwei Kohlenstoffatomen[1]).

Von F. Ehrhardt.

Nachdem die Möglichkeit einer Streuinterferenz von Röntgenstrahlen am einzelnen Molekül nachgewiesen war, (1), wurden die Bedingungen untersucht, unter denen man diese Methode zu Strukturuntersuchungen von chemisch interessanten Molekülen verwenden kann. Zunächst wurden von Bewilogua (2) die Chlorderivate des Methans untersucht. Dabei wurde u. a. festgestellt: Sind in einem Molekül nur zwei Chloratome außer solchen mit kleinerer Elektronenzahl vorhanden, so kann man, wenn auch nicht ausgeprägte, so doch immerhin deutliche Interferenzmaxima bekommen, aus denen sich Schlüsse über die vorhandene Struktur ziehen lassen. Wir können also durch Substitution von zwei wegen ihrer relativ großen Elektronenzahl stark streuenden Chloratomen an zwei wichtigen Punkten eines Moleküls dem entsprechenden Abstande einen großen Einfluß auf das Streubild erteilen und damit charakteristische Merkmale der Konfiguration des Moleküls dem Versuche zugänglich machen. Inzwischen haben neuere Versuche (3) gezeigt, daß man manchmal auch ohne diese Substitution auskommen kann. Doch ist bei komplizierteren Molekülen die Substitution schwerer Atome vielfach vorzuziehen.

Es wurden nun die Untersuchungen Bewiloguas auf einige Derivate des Äthans und des Äthylens ausgedehnt, da sie nach den Methanen den einfachsten Aufbau besitzen. Über diese Untersuchungen soll hier berichtet werden. Später sind auch Moleküle mit komplizierterem Aufbau herangezogen worden (4), über die die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind. Es wurden untersucht: a) Moleküle, bei denen zwei Chloratome an einem einzigen Kohlenstoffatom gebunden sind, b) Moleküle, bei denen ein Chloratom an je einem Kohlenstoffatom gebunden ist. Dieser Fall gliedert sich noch in zwei Unterfälle, je nachdem die beiden Kohlenstoffatome durch eine doppelte oder eine einfache Bindung verkettet sind. Dementsprechend wurden Streuversuche gemacht:

a) an Äthylidendichlorid oder 1,1-Dichloräthan: $C_2H_4Cl_2$,
b) an Azetylendichlorid oder 1,2-Dichloräthylen: $C_2H_2Cl_2$ kommt in zwei geometrisch isomeren Formen vor,
c) an Äthylendichlorid oder 1,2-Dichloräthan: $C_2H_4Cl_2$ bei dem die Frage nach der freien Drehbarkeit um die C — C-Bindung im Vordergrund steht.

1) Leipziger Dissertation.

Das Ergebnis wurde als vorläufige Mitteilung in der Physikalischen Zeitschrift veröffentlicht (5). Diesen ersten Untersuchungen hafteten noch einige Mängel an. So wurde zur Auswertung einfach die photometrierte Aufnahme herangezogen, ohne sie auf Intensität umzurechnen. Ebenfalls wurde die Veränderung der Streukurve durch die von der Apparatur bedingte Absorption nicht berücksichtigt. Auch die theoretische Berechnung der Streukurven ist inzwischen noch verbessert worden durch Einführung des Atomfaktors (6) und durch Berücksichtigung der inkohärenten Strahlung (7). Es kam noch hinzu eine von uns abweichende Deutung (8) des Modells für das 1,2-Dichloräthan von Mark und Wierl, die die Moleküle mit Elektronenstrahlen untersuchten. Aus diesen Gründen erschien es wünschenswert, die Aufnahmen nochmals unter den verbesserten Bedingungen zu wiederholen und gleichzeitig für ihre Diskussion alle nun zur Verfügung stehenden theoretischen Hilfsmittel zu verwerten.

Die experimentelle Anordnung ist dieselbe, wie bei Bewilogua ausführlich angegeben, so daß hier auf eine erneute Darstellung verzichtet werden kann. Die Dauer einer Aufnahme beträgt 5—10 Stunden, je nachdem die Intensität der verwendeten Haddingröhre größer oder kleiner war. Die Intensität war beim Einsetzen einer neuen Kathode ungleich größer als nach längerer Betriebsdauer.

Die zur Aufnahme gebrauchten Substanzen sind bei Zimmertemperatur Flüssigkeiten. Die Aufnahmekammer mußte deshalb geheizt werden und wurde während der Aufnahme 10° bis 20° über der Siedetemperatur gehalten. Die Präparate wurden teils fertig bezogen, teils selbst hergestellt. Das 1,1-Dichloräthan wurde von der Chemischen Fabrik Dr. Theodor Schuchardt in Görlitz bezogen. Beim Öffnen der Flasche erwies sich das Präparat stark verunreinigt, – es traten Salzsäuredämpfe auf. Es wurde deshalb noch mehrmals destilliert, bis auch nach längerem Stehen der erwähnte Übelstand nicht mehr auftrat. Da der Siedepunkt und die Dichte gut mit den Literaturangaben übereinstimmten, war offenbar genügende Reinheit erreicht.

Die beiden Azetylenpräparate wurden aus dem käuflichen Präparat vom Sdp. 55°, das von der Schering-Kahlbaum AG. bezogen wurde und das eine Mischung aus beiden ist, durch fraktionierte Destillation getrennt. Hier war die Ausbeute von *trans*-Dichloräthylen sehr gering, und es wurde deshalb das Azetylendichlorid aus symmetrischem Tetrachloräthan durch Reduktion mit Zinkstaub hergestellt und dann auf die oben angegebene Weise getrennt. Die Ausbeute an *trans*-Dichloräthylen war hierbei größer. Als

dann diese Vorräte zu Ende gingen, stellten uns Herr Prof. Mark, Ludwigshafen, und später Herr Prof. Ebert, Würzburg, liebenswürdigerweise sowohl *cis*- wie *trans*-Dichloräthylen zur Verfügung. Für die zuvorkommende Bereitwilligkeit erlaube ich mir hiermit meinen besten Dank auszusprechen.

Das 1,2-Dichloräthan wurde von der Schering-Kahlbaum AG. und von E. Merck, Darmstadt, bezogen. Zur Kontrolle erhielten wir ein besonders reines Präparat von dem Bureau International des Etalons Physico-Chimiques der Universität Brüssel. Alle Aufnahmen mit den von den verschiedenen Herstellern gelieferten Präparaten zeigten keine Unterschiede für die jeweils gleichnamigen Präparate.

Alle Aufnahmen sind mit Gaszellen gemacht, die die Streustrahlung über den gleichen Winkelbereich aufnehmen lassen. So konnte die Intensität der Streustrahlung im Winkelbereich von 13° bis 110° beobachtet werden. Es ist darauf verzichtet worden, eine Vergrößerung des Winkelbereiches zu erstreben, indem man etwa eine günstiger gebaute Zelle oder statt der verwendeten *Cu*-Eigenstrahlung eine Strahlung mit kürzerer Wellenlänge benutzt hätte. Der Grund ist folgender. Bei größeren Winkeln sind die Interferenzmaxima der hier behandelten Moleküle bereits abgeklungen. Die Veränderung der Streukurve durch die Wärmebewegung und die inkohärente Streustrahlung ist hier schon so groß, daß es nicht nötig erscheint, diesen Winkelbereich noch zur Analyse heranzuziehen.

1,1-Dichloräthan.

Der interferenzfähige Anteil der Streustrahlung berechnet sich nach Debye (6) aus der bekannten Doppelsummenformel:

$$J \mathrel{\mathfrak{D}} \frac{1+\cos^2\vartheta}{2} \sum{}' \sum{}' Z_i Z_j \psi_i \psi_j \frac{\sin k s l_{ij}}{k s l_{ij}} .$$

Dabei bedeuten: z = Anzahl der Elektronen des Atoms,
ψ = Atomfaktor, $s = 2 \sin \frac{\vartheta}{2}$,
ϑ = Streuwinkel, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$,
l_{ij} = Abstand des i. vom j. Atom.

Für die gesamte Streustrahlung kommt noch der Anteil der inkohärenten Strahlung hinzu. Sie ist nach den Angaben von Bewilogua (7) berechnet worden. Der Polarisation wird bei der Auswertung der experimentellen Kurven Rechnung getragen.

Bei der Berechnung aller hier behandelten Moleküle ist der Anteil der Wasserstoffatome an der Streuung vernachlässigt worden. Eine mit ihnen durchgerechnete Probe zeigte, daß ihr Anteil bei den uns zur Auswertung zugängigen Winkeln bereits weitgehend abgeklungen ist, so daß diese Vernachlässigung erlaubt ist. So haben wir es hier bei unseren verwendeten Molekülen immer mit der gleichen Anzahl streuender Atome zu tun, nämlich mit zwei Chloratomen und zwei Kohlenstoffatomen. Die chemischen Strukturformeln sind daher für unsere Moleküle folgende:

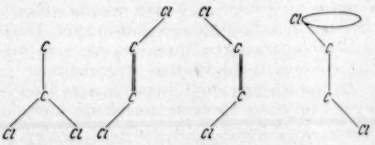


Fig. 1.

Wir haben also zur Berechnung der Intensitätsverteilung nur drei Summanden. Die Formel lautet:

$$J \mathrel{\mathfrak{D}} \psi_{Cl}^2 \left|1+\frac{\sin k s l_{Cl-Cl}}{k s l_{Cl-Cl}}\right| + 0{,}706\, \psi_C \psi_{Cl} \left|\frac{\sin k s l_{C_1-Cl}}{\sin k s l_{C_1-Cl}} + \frac{\sin k s l_{C_2-Cl}}{k s l_{C_2-Cl}}\right| + 0{,}125\, \psi_C^2 \left|1+\frac{\sin k s l_{C-C}}{k s l_{C-C}}\right|$$

nachdem noch durch den Faktor $2 \cdot z^2 = 2 \cdot 289$ dividiert worden ist. Der zweite Summand hat nur zwei Glieder, weil die Abstände $C-Cl$ immer paarweise einander gleich sind. Der Faktor 0,706 entsteht aus den Elektronenzahlen 6 und 17 in der Form $2 \cdot 6/17$ und der Faktor 0,125 aus $(6/17)^2$.

In unsere Rechnung gehen also die verschiedenen Abstände der Atome untereinander ein. Wir müssen deshalb ein Modell aufstellen, die Abstände der Atome untereinander geometrisch bestimmen und mit diesen Abständen die Streukurven ausrechnen. Dazu addieren wir noch den Anteil der inkohärenten Streustrahlung und vergleichen dann unsere Kurve mit der experimentellen. Finden wir keine Übereinstimmung, so müssen unsere Modelle verbessert werden, bis der Vergleich genügend gut ausfällt.

Nach der Theorie van't Hoffs (9) steht das Kohlenstoffatom im Mittelpunkt eines regulären Tetraeders, wenn die mit ihm verbundenen Radikale gleicher Art sind. Sind aber die mit einem Kohlenstoffatom verbundenen Atome verschieden, so werden die Bindestellen Änderungen ihrer Lage erfahren müssen.

Diese Theorie konnte durch die Arbeit von Bewilogua (l.c.) bestätigt werden. Beim CCl_4 steht das Kohlenstoffatom im Mittelpunkt eines regulären Tetraeders. Die Abstände ergeben sich

für die Chloratome zu 2,99 Å. Wird nun ein Chloratom durch ein Wasserstoffatom ersetzt, so tritt eine Spreizung des Tetraederwinkels ein. Der Abstand wird noch größer, wenn auch noch ein zweites Chloratom durch Wasserstoff ersetzt

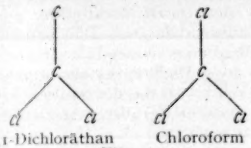


Fig. 2.

wird. Aus den Messungen des elektrischen Momentes ergibt sich, daß man mit einer Spreizung und nicht mit einer Abstandsänderung der Chloratome vom Kohlenstoffatom zu rechnen hat. Der Abstand vom Zentralatom ist 1,83 Å. Der von Bewilogua angegebene Wert ergibt sich auch, wenn man die von W. L. Bragg (10) angegebenen Werte für die halben Atomdurchmesser addiert. Dieser Wert ist auch noch richtig beim Methylchlorid. Wir benötigen zur Aufstellung eines Modells ferner den Abstand der Kohlenstoffatome voneinander. Nach W. L. Bragg ist der Atomdurchmesser des Kohlenstoffatoms 1,54 Å, das ist gleich der Entfernung der beiden Atome.

Nach diesen Angaben läßt sich versuchsweise eine modellmäßige Berechnung des 1,1-Dichloräthans durchführen.

Da wir mit Vernachlässigung der Wasserstoffatome rechnen, ähnelt das 1,1-Dichloräthan dem Chloroform, nur daß an Stelle eines der Chloratome ein Kohlenstoffatom steht. Wir werden deshalb auch eine Spreizung der Chloratome erwarten müssen.

Fig. 3 zeigt die gerechnete, Fig. 4 die experimentelle Streuverteilung beim 1,1-Dichloräthan. Aus der Aufnahme ersieht man, beim Vergleich mit der entsprechenden Bewilogua

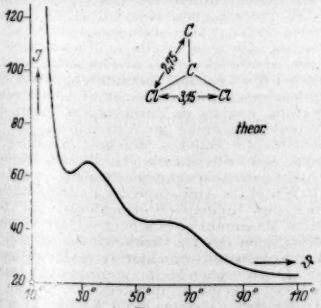


Fig. 3.

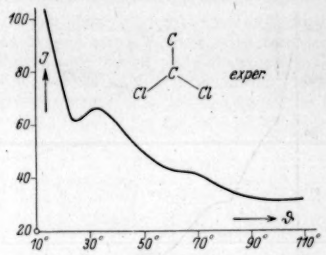


Fig. 4.

(l. c.), daß sich die beiden Kurven ähneln. Doch sind hier die Maxima nicht so ausgeprägt wie beim Chloroform. Auch liegen das erste Minimum und Maximum weiter auseinander.

Wir finden nun, wenn wir unser Dichloräthanmodell durchrechnen, eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment für einen Abstand der Chloratome von 3,15 Å. Die erwartete Spreizung ist also auch hier vorhanden.

Um die Genauigkeit unserer Methode zu bestimmen, sind wir folgendermaßen vorgegangen. Zuerst werde das Modell mit den Winkeln des regulären Tetraeders und den daraus sich ergebenden Abständen berechnet. Dann werden die Winkel zwischen den Chloratomen verändert, mit den sich jetzt ergebenden Abständen wird wieder die Streukurve berechnet, bis eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht ist. Als Intervall wurde der Abstand 0,1 Å gewählt, so daß dies unsere Fehlergrenze ist.

cis- und *trans*-Dichloräthylen.

Nach van't Hoff stoßen bei einer Doppelbindung die beiden Kohlenstofftetraeder mit einer Kante aufeinander. Dadurch müssen beim 1,2-Dichloräthylen oder Azetylendichlorid alle Atome in einer Ebene liegen, siehe Fig. 5.

Die beiden Chloratome können nun zwei voneinander verschiedene Stellungen einnehmen. Sind die beiden Chloratome benachbart auf einer Seite des Moleküls, so bezeichnet man das Mole-

Fig. 5.

kül als das *cis*-Isomere. Sind die Chloratome entfernt, so nehmen sie die *trans*-Stellung ein. Bei der Darstellung des Dichloräthylens entsteht immer eine Mischung aus beiden Isomeren, und man kann sie, wie oben erwähnt, durch

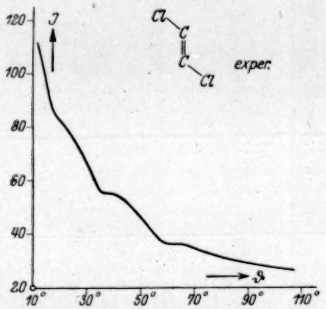


Fig. 6.

fraktionierte Destillation trennen. Ihre Siedepunkte liegen bei Normaldruck bei 48,3° und 60,3°. Nach einer allgemeinen Regel von Wislicenus soll die stabilere Konfiguration das *trans*-Isomere sein und bei höherer Temperatur sieden. Chavanne (11) ordnete deshalb dem in größerer Ausbeute vorkommenden Destillate die *trans*-Konfiguration zu, da es auch seinen Siedepunkt bei 60,3° hatte. Erst später erkannte man (12) aus den aus ihnen hervorgehenden Reaktionen, daß man die Bezeichnungen der Isomeren umtauschen müsse.

Am Molekül direkt konnte Errera (13) die Konfiguration bestimmen, indem er die elektrischen Momente dieser beiden maß. Für das *trans*-Dichloräthylen muß sich zum Vergleich mit dem *cis*-Dichloräthylen ein sehr kleines Moment ergeben. Errera findet nun für die höher siedende Substanz das Moment $1{,}85 \cdot 10^{-18}$ *e. s. E.* und für das Destillat bei 48,3° kein meßbares Moment. Damit bestätigt es sich, daß eine Umtauschung der früheren Bezeichnungen eintreten und die höhersiedende Substanz die *cis*-Struktur haben muß.

Auch unsere Methode muß eine Bestimmung der Konfiguration zulassen. Die Abstände der Chloratome in den beiden Isomeren müssen verschieden sein, und zwar hat das *trans*-Isomere den größeren Abstand. Die Aufnahmen (Fig. 5 und 6) zeigen sehr deutlich die Verschiedenheit der Struktur. Auch bei Betrachtung der Filme mit bloßem Auge fällt der Unterschied auf. Das Streubild des *cis*-Dichloräthylens zeigt zwei Maxima, während das *trans*-Dichloräthylen deutlich drei Maxima erkennen läßt. Das erste Maximum des *trans*-Dichloräthylens liegt bei einem kleineren Winkel als das des *cis*-Dichloräthylens, also muß jenes einen größeren Abstand der Chloratome besitzen[1]).

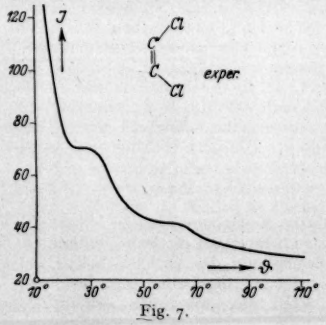


Fig. 7.

Wir berechnen nun wieder die Streuung eines Modells und finden, daß eine gute Übereinstimmung der Streukurven bei den Modellen vorhanden ist, bei denen die Chloratome einen

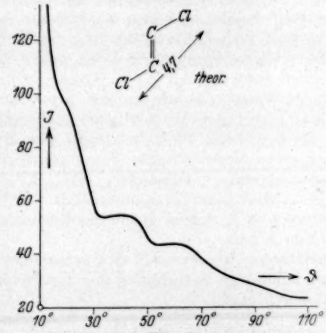


Fig. 8.

Abstand von 3,7 Å bzw. 4,7 Å haben (Fig. 8 und 9). Bei diesen Modellkurven sind die Maxima zwar etwas breiter als in der experimentellen

1) Die Aufnahmen des *trans*-Dichloräthylens und dann ebenso die des 1,2 Dichloräthans mit Elektronenstrahlen zeigen nach R. Wierl (Ann. d. Phys. 1932, 453) eine deutliche Abweichung. Bei Wierl fällt bei diesen Aufnahmen das erste Maximum weg. Die theoretischen Kurven zeigen für beide Methoden noch das Vorhandensein eines schwachen Maximums, wie eine briefliche Rücksprache mit R. Wierl ergab. Es ist nur so schwach angedeutet, daß es bei der visuellen Betrachtungsweise nicht feststellbar erscheint. Vielleicht gibt eine genaue Auswertung, wie wir sie durchgeführt haben, doch noch Übereinstimmung der Aufnahmen.

Auch für die anderen Moleküle gilt diese Bemerkung, daß vielleicht die visuelle Betrachtungsweise nicht ganz ausreichend erscheint. So soll sich nach R. Wierl die Aufnahme des 1,1 Dichloräthans von der des Kohlenstofftetrachlorids nur beim äußersten Maximum unterscheiden. Der Vergleich der Aufnahmen des 1,2 Dichloräthans (Fig. 4) mit der des Kohlenstofftetrachlorids (s. Bewilogua) nach der Debyeschen Methode ergibt auch bei den ersten Maxima keine Ähnlichkeit, so daß man aus der Art der ersten Maxima wohl Schlüsse über den Aufbau der Moleküle ziehen kann.

Kurve, aber sie liegen an der richtigen Stelle. Es wurde verzichtet, dieser Ursache bei den hier behandelten Molekülen nachzugehen. Wir kommen aber später auf diese Verschiedenheit zurück.

Wir können also mit unserer Methode die Ergebnisse Erreras bestätigen, wonach der höhersiedenden Fraktion die *cis*-Konfiguration zuzusprechen ist. Die Abstände der Chloratome betragen beim *cis*-Dichloräthylen 3,7 Å und beim *trans*-Dichloräthylen 4,7 Å. Es ist vielleicht noch interessant zu bemerken, daß für die Schmelzpunkte die Wislicenussche Regel wieder stimmt, wonach der Fixpunkt der Transkonfiguration höher liegen soll.

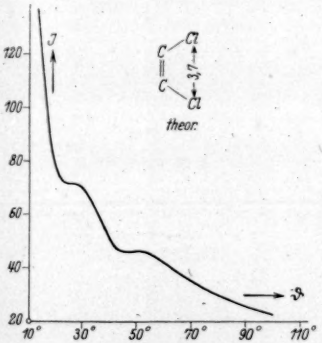


Fig. 9.

1,2-Dichloräthan.

Die Doppelbindung bei den Dichloräthylenen ergab für das Modell eine ebene Lagerung der Atome im Molekül. Bei der Einfachbindung stoßen die beiden Kohlenstofftetraeder mit der Spitze aufeinander. Die durch die Doppelbindung bedingte Starrheit ist aufgehoben, und die Systeme lassen sich leicht gegeneinander verdrehen. Ist diese Möglichkeit auch in Wirklichkeit vorhanden?

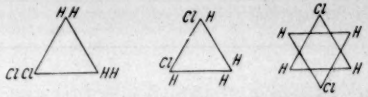
Wir wollen zuerst die Auffassung von Wislicenus betrachten. Sind die sechs an ein Kohlenstoffsystem gebundenen Radikale gleicher Art, so werden die Systeme Rotationen gegeneinander ausführen können. Bei verschiedenartigen Radikalen kann die gegenseitige Stellung der Atome zueinander fixiert werden. Doch ist es möglich, daß sie um diese feste Lage Temperaturschwingungen ausführen. Bei genügend hoher Temperatur werden die Anziehungskräfte überwunden werden und Rotationen der Systeme gegeneinander stattfinden. Stets aber werden die durch die Anziehung bedingten Lagen die bevorzugteren sein und selbst bei noch so hoher Temperatur bevorzugt auftreten (14).

Wegen ihrer ungleichartigen Affinitäten ist nach Wislicenus beim 1,2-Dichloräthan die stabilste Lage die, wo die Chloratome sich über den Wasserstoffatomen befinden. Die Figuren 11 veranschaulichen uns die ausgezeichnete Lage. Sie sind Projektionen auf eine Ebene senkrecht zur *C*-*C*-Achse.

Fig. 10.

Die Projektionen der Tetraeder sind gleichseitige Dreiecke, die sich um ihren Schwerpunkt drehen lassen. Wir haben an jedem Dreieck ein Chlor- und zwei Wasserstoffatome. Befinden sich die beiden Chloratome in *cis*-Lage, so decken sich die beiden Dreiecke. An der einen Ecke stehen die Chlor-, an den beiden anderen Ecken die Wasserstoffatome übereinander (Fig. 11a). Wird das eine Dreieck um 120° gedreht, bis die Dreiecke wieder zur Deckung kommen, so stehen hier die Wasserstoff- und Chloratome wechselseitig übereinander (Fig. 11b). Das ist die von Wislicenus vorgeschlagene Stellung der Kohlenstofftetraeder beim 1,2-Dichloräthan. Wird das Dreieck nunmehr um 60° weitergedreht (Fig. 11c), so stehen die Chlor- und Wasserstoffatome in der *trans*-Lage. Kann das Molekül jede sich durch eine Drehung ergebende Lage annehmen, so spricht man von freier Drehbarkeit.

L. Meyer (15) hat nun versucht, den Potentialverlauf als Funktion des Drehwinkels für das Dichloräthan zu berechnen. Das Ergebnis stimmt mit der Theorie Wislicenus' insofern überein,



cis-Lage Fig. 11a. nach Wislicenus Fig. 11b. *trans*-Lage Fig. 11c.
Fig. 11.

als er auch zu einer Schwingung um eine stabile Lage kommt. Eine annähernde freie Drehbarkeit würde nach den Zahlen von Meyer erst bei einer Temperatur über 6000° stattfinden.

Wenn wir den Verlauf der Streustrahlung betrachten (Fig. 12), so fällt uns sofort eine große Ähnlichkeit mit der Streukurve des *trans*-Dichloräthylens auf. Nur sind die Lagen der Extrema etwas verschieden, und zwar rücken sie beim Dichloräthan nach größeren Winkeln. Ein Zeichen dafür, daß die Abstände im Atom kleiner

werden. Es liegt daher nahe, anzunehmen, das Dichloräthan habe annähernd eine *trans*-Kon-

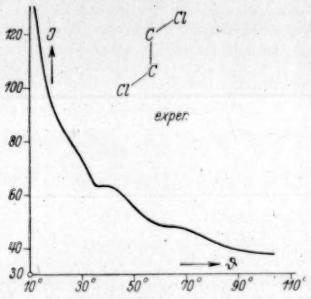


Fig. 12.

figuration. Wir berechnen unter dieser Annahme die Streukurve. Die theoretische und die experimentelle Kurve stimmen im Allgemeinverlauf gut überein für einen Abstand der Chloratome von 4,4 Å (Fig. 13). Eine Rechnung eines Modells mit kleinerem oder größerem Abstande ergab keine so gute Übereinstimmung.

Die Abweichungen, die im wesentlichen als Verbreiterungen des zweiten und dritten Maximums aufgefaßt werden können, sollen dem Einfluß der Wärmebewegung zugeschrieben werden, was auch durch sonstige Erfahrungen vielfach gestützt wird.

Daß eine freie Drehbarkeit, d. h. eine vollkommen freie Rotation der Systeme zueinander unmöglich vorhanden ist, zeigt eine Rechnung mit diesen Annahmen. Der Intensitätsverlauf zeigt einen fast gleichmäßigen Abfall. Zwei Andeutungen eines Maximums liegen zudem noch bei einem falschen Winkel. Bei der Berechnung des Streuverlaufs für das rotierende System ist

zu bemerken, daß sich, wie Fig. 14 zeigt, nur die Abstände der Chloratome zueinander ändern,

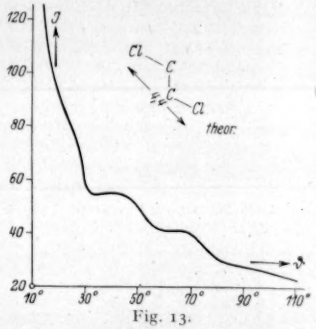


Fig. 13.

alle anderen Abstände aber konstant bleiben. Für den Abstand der Chloratome ergibt sich

$$r = \sqrt{x_0^2 + 4a^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}},$$

wobei x_0 = Entfernung der Chloratome in der *cis*-Lage, $2a$ = Durchmesser der Kreisbahn (kann

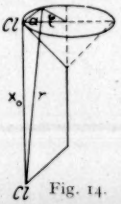


Fig. 14.

aus dem regulären Tetraeder bestimmt werden), φ = Drehwinkel gegen die *cis*-Lage ist. Der Streuanteil der Chloratome ist dann:

$$J_{Cl} = \left| \psi_{Cl}^2 + \frac{1}{x_1 - x_0} \int_{x_0}^{x_1} \psi_{Cl}^2 \frac{\sin ksr}{ksr} dr \right| = \left| \psi_{Cl}^2 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \psi_{Cl}^2 \frac{\sin ksx_0 \sqrt{1 + c^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}}}{ksx_0 \sqrt{1 + c^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}}} d\frac{\varphi}{2} \right|$$

mit $c = \frac{2a}{x_0}$. Das Integral ist numerisch ausgewertet worden und dann die gesamte Streustrahlung berechnet worden.

Mark und Wierl (8) untersuchten verschiedene Dämpfe, darunter auch Dichloräthan, mit Elektronenstrahlen. Die Streukurve des Dichloräthans glauben sie in folgender Weise deuten zu müssen: „Für das 1,2-Dichloräthan ist freie Drehbarkeit auszuschließen. Der Charakter unserer Aufnahmen deutet darauf hin, daß das Molekül in der *cis*- und *trans*-Lage vorkomme, und zwar in ungefähr gleichem Verhältnis."

Dieses Ergebnis kommt bei Mark und Wierl dadurch zustande, daß sich bei der Berechnung der Streuverteilung herausstellt, die $\sin \frac{\vartheta}{2}$ der Maxima müssen für eine bestimmte Stellung der Chloratome in einem Verhältnis 5:9 liegen. Bei der Aufnahme ergibt sich aber für das Verhältnis 5:7,8. Diese Verschiebung der Maxima tritt nun auch ein, wenn man die beiden Dichloräthylene

im Verhältnis 1:1 mischt und ihre Streuverteilung aufnimmt. Das Verhältnis der Maxima kann aber auch geändert werden, wenn man den Einfluß der Kohlenstoffatome mit berücksichtigt, was in der betreffenden Arbeit übersehen worden ist. Daß bei der Aufnahme von 1,1-Dichloräthan die Maxima in diesem Verhältnis liegen, ist Zufall, die Abstände sind doch ganz anders als beim 1,2-Dichloräthan. Dadurch ist vielleicht die Möglichkeit gegeben, die Aufnahmen auch in unserem Sinne zu deuten.

Gehen wir von der angenommenen Mischung aus, so kann das Streubild berechnet werden. Es ist in Fig. 15 dargestellt und ist einfach durch Addition der Streukurven des Dichloräthans in der *cis*- und *trans*-Lage entstanden. Die Figur

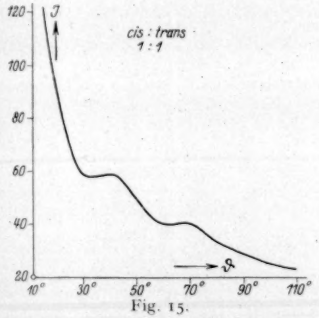


Fig. 15.

zeigt, daß hierbei das erste Maximum infolge des steilen Abfalls der Streukurve des *cis*-Moleküls verschwindet, so daß sie von unserer experimentellen Kurve erheblich abweicht.

Dabei haben wir nach Mark und Wierl jetzt angenommen, daß das Mischungsverhältnis der beiden Konfigurationen 1:1 ist. Dies braucht aber nicht der Fall zu sein. Wir haben gesehen, daß sich nach Chavanne beim Dichloräthylen stets ein Gleichgewicht zwischen *cis*- und *trans*-Isomere einstellt, indem der Anteil des *cis*-Moleküls überwiegt[1]). Wir könnten nun verschiedene Mischungsverhältnisse untersuchen und suchen, für welches Mischungsverhältnis eine erträgliche Übereinstimmung zu erhalten ist. Um die Arbeit zu erleichtern, kann man sich zunächst auf eine Auskunft beschränken, die aus den Dipolmessungen abgeleitet worden ist. Wir haben gefunden, unser Dichloräthan bevorzugt die *trans*-Stellung. Wäre diese allein vorhanden, so müßte sich ebenso wie für das *trans*-Dichloräthylen das el. Moment 0 ergeben. Von den verschiedenen Autoren ist je nach der angewendeten Methode ein Moment von $1{,}85 \cdot 10^{-18}$ bis herunter zu $1{,}2 \cdot 10^{-18}$ gemessen worden. Der Wert $1{,}3 \cdot 10^{-18}$ scheint dabei der richtige zu sein. Wir wollen ihn für unsere Rechnung verwenden. Nach diesen Messungen ist es also ausgeschlossen, daß eine reine *trans*-Konfiguration unseres Dichloräthans vorliegt. Nehmen wir nun an, daß wir es mit einer Mischung von *cis* und *trans* zu tun haben. Bekanntlich ist das Quadrat des mittleren Momentes einer Mischung gleich der Summe der Produkte: Quadrat des Einzelmomentes mal relativer Anzahl. Nach Eucken und Meyer (23) kann man das Moment eines Moleküls durch vektorielle Addition der Gruppenmomente bestimmen. Es ergibt sich so für die *cis*-Konfigu-

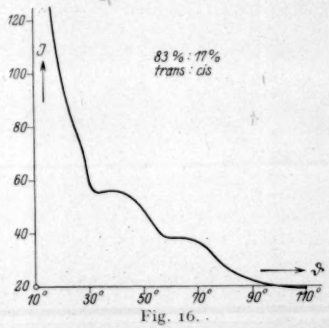


Fig. 16.

ration $3{,}4 \cdot 10^{-18}$. Wenn nun eine Mischung angenommen wird, dann kann man nunmehr aus dem gemessenen Wert und den beiden Einzelmomenten das Mischungsverhältnis bestimmen. Man erhält so das Resultat, daß 83 Proz. der *trans*- und 17 Proz. der *cis*-Verbindung vorhanden sein müssen. Wir berechnen nun mit diesen Prozentzahlen die Streukurve des Dichloräthans (Fig. 16). Diese Rechnung ergibt nun ein gegenüber der Streukurve des reinen *trans*-Dichloräthans verbessertes Bild. Aber wir wollen jetzt einen schärferen Maßstab anlegen. Die Intensitätsverhältnisse der dritten und zweiten Maxima stimmen nicht überein. Wir finden für dieses Verhältnis beim Experiment 1:1,32, bei der *trans*-Figuration 1:1,34 und bei der Mischung 1:1,47. Wir glauben deshalb nicht, aus unseren Streukurven auf das Vorhandensein einer *cis*-Konfiguration neben der *trans*-Konfiguration schließen zu können.

Es wird in der Literatur noch über eine zweite Erklärung für das verhältnismäßig große Dipolmoment des Dichloräthans berichtet. Bergmann und Engel (18) berechnen das Moment für das Dichloräthan nach der von Eucken und

[1]) Ebert und Büll (24) haben neuerdings das Bestehen eines Gleichgewichts beim Dichloräthylen bestätigen können.

Meyer angegebenen Methode. Sie finden, daß sich das große Moment erklären läßt, wenn man annimmt, daß die Chloratome aus der *cis*-Lage um 120° verdreht sind. In der zweiten Veröffentlichung (19) errechnet Bergmann aus meinen Angaben über die Entfernung der Chloratome im Dichloräthan eine Verdrillung um 140°. Dieser Winkel kommt nur dadurch zustande, daß die Entfernung vom zentralen Kohlenstoffatom zu groß eingesetzt ist. Wir haben keine Veranlassung, eine solche Abstandsänderung anzunehmen, wie es Bewilogua gezeigt hat. Wenn wir mit unseren oben angegebenen Abständen rechnen, müßte sich für eine Verdrillung um 120° ein Abstand der Chloratome von ungefähr 4 Å ergeben. Die für das von Bergmann und Engel angegebene Modell errechnete Streukurve zeigt

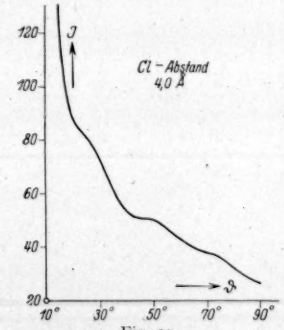


Fig. 17.

(Fig. 17), daß auch diese Annahme nicht möglich ist. Die Lage der Maxima ist von unserem Streubild des Dichloräthans stark abweichend.

In diesem Sinne wäre auch die von van't Hoff und Wislicenus gemachte Angabe über das Modell des Dichloräthans erledigt. Ihr Modell ist das gleiche wie das von Bergmann. Dieselbe Verdrillung wird auch von H. A. Stuart (22) als eine stabile Lage angegeben. Diese Betrachtungen sind aus energetischen Erwägungen aufgestellt, denen man vielleicht nur eine angenäherte Gültigkeit zusprechen kann. Alle Modelle, die auf eine Verringerung des Abstands zwischen den beiden Chloratomen führen, sind nach unserer Ansicht auszuschließen, da unsere Aufnahmen doch den Abstand 4,4 Å ergeben und sich daraus die *trans*-Stellung errechnet. Man müßte höchstens eine starke Verzerrung der beiden Tetraeder annehmen, was jedoch nicht wahrscheinlich ist. Es müßte z. B., wie Fig. 11b zeigt, die Tetraederkante, an denen sich die Chloratome gegenüberstehen, nach außen gedrückt werden, so daß sich die Wasserstoffatome auf der anderen Seite entsprechend nähern.

Es gibt aber noch eine dritte Möglichkeit der Erklärung für das Dipolmoment des Dichloräthans. Das ist die Annahme einer Temperaturbewegung. Wir nehmen an, die beiden Chloratome führen eine Schwingung um die *trans*-Lage als stabile Lage aus, wie schon von Wislicenus angenommen wurde. μ sei das resultierende Moment aus den Projektionen der einzelnen Bindungsmomente des Kohlenstoffsystems auf die Ebene. Dieses Moment ist für die beiden Kohlenstoffsysteme gleich. Dann muß für eine bestimmte Verdrillung φ das Moment den Wert: $m = \mu 2 \sin \frac{\varphi}{2}$ haben. Für die Anzahl der sich in einer bestimmten Stellung befindlichen Moleküle führen wir die Boltzmann-Maxwellsche Verteilung an. Dann ist das Quadrat des mittleren Momentes:

$$m^2 = 4\mu^2 c \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sin^2 \frac{\varphi}{2} d\varphi.$$

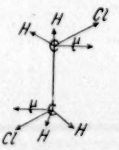


Fig. 18.

Für die potentielle Energie ε machen wir den Ansatz: $\varepsilon = 2\beta \sin^2 \frac{\varphi}{2}$, so daß für kleine Verdrillungen $\varepsilon = \frac{\beta}{2} \varphi^2$ wird und β die vorläufig noch unbekannte „quasielastische" Konstante bedeutet. So ergibt sich:

$$m^2 = 4\mu^2 \frac{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{2\beta}{kT} \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \sin^2 \frac{\varphi}{2} d\varphi}{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{2\beta}{kT} \sin^2 \frac{\varphi}{2}} d\varphi}$$

Setzen wir für $\frac{2\beta}{kT} = \alpha$ ein, so ist der Zähler die Ableitung des Nenners nach α. Den Nenner formen wir noch um:

$$K_{Cl} = \int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\alpha\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\cos\varphi\right)} d\varphi = 2e^{-\frac{\alpha}{2}} \int_0^{\pi} e^{\frac{\alpha}{2}\cos\varphi} d\varphi = 2e^{-\frac{\alpha}{2}} \int_0^{\pi} e^{i\left(-i\frac{\alpha}{2}\right)\cos\varphi} d\varphi.$$

Das ist nun ein Besselsches Integral, das die Form annimmt:

$$k_a = 2\pi e^{-\frac{\beta}{kT}} J_0\left(-i\,\frac{\beta}{kT}\right).$$

Aus dem gemessenen Wert des Momentes können wir nun β und damit die Verteilungsfunktion bestimmen. Bei Annahme eines Momentes von $1{,}3 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. bei Siedetemperatur ergibt sich für β der Wert von $1{,}2\,kT$[1]). Die ausgezogene Kurve in Fig. 19 zeigt die aus unseren Annahmen berechnete Verteilungsfunktion. Nachdem nun noch die Häufigkeit der verschiedenen möglichen

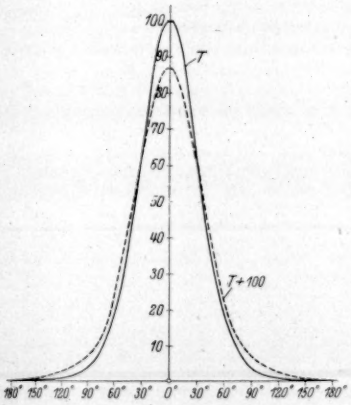


Fig. 19.

Verdrillungen nach der Verteilungsfunktion bekannt ist, kann wieder die Streukurve berechnet werden. Das Resultat dieser Rechnung gibt Fig. 20 wieder. Man sieht durch Vergleich mit Fig. 12 und 13, daß die Streukurve der *trans*-Stellung im richtigen Sinne verändert wird. Die für die reine *trans*-Figuration sich ergebenden breiten Maxima (Fig. 13) werden ausgeglichen und ihre Lage stimmt gut mit der Experimentalkurve überein. Auch das Verhältnis der Intensitäten des dritten zum zweiten Maximum ist besser als im Streubild des gemischten Moleküls.

Besteht die Annahme eines schwingenden Moleküls zu Recht, dann müßten wir aber auch eine Temperaturabhängigkeit der Intensitätsverteilung der Streustrahlung erwarten. Aber wir haben, wie wir in unserer vorläufigen Mitteilung schon bemerkten, keine Verschiedenheit beobachten können, wenn das Streubild bei einer Temperatur von ungefähr 200° aufgenommen wurde. Das sind 100° über dem Siedepunkt, bei dem das Gas sonst aufgenommen wurde. Die gestrichelte Kurve in Fig. 19 zeigt die Verteilung bei einer um 100° erhöhten Temperatur. Es zeigt sich nun, daß die durch diese neue Verteilungsfunktion bestimmte Streukurve innerhalb unserer Meßgenauigkeit mit der anderen übereinstimmt. Es überwiegt ja immer noch bei weitem der Anteil der Moleküle in *trans* oder einer ihr benachbarten Stellung, so daß die kleine Änderung in der Verteilung nichts ausmacht. Der Anteil der Moleküle, die um einen Winkel von mehr als 60° verdrillt sind, ist jetzt 12 Proz., während er bei der anderen Verteilung 8 Proz. beträgt. Es ist damit erklärt, warum der Temperatureffekt in den Streuaufnahmen nicht gefunden wurde.

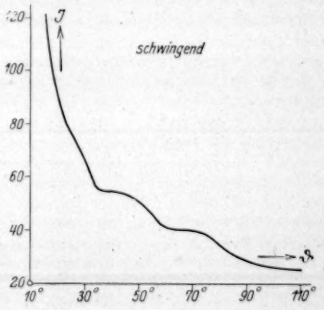


Fig. 20.

Für das Dipolmoment liegt die Sache anders. Hier haben die in großer Anzahl vorhandenen Moleküle nahe der *trans*-Konfiguration kein oder doch nur ein sehr kleines Moment. Eine geringe Änderung der Anzahl der Moleküle mit großem Moment führt eine beträchtliche Änderung des mittleren Momentes herbei. Die Rechnung bei einer um 100° höheren Temperatur für das elektrische Moment des Dichloräthans ergibt ungefähr $1{,}7 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. L. Meyer (15) findet für die Änderung des Moments in einem Temperaturintervall von 200 bis 300° K eine Verminderung um 10 Proz. Auch bei Bestimmung der Molekularpolarisation bei verschiedenen Temperaturen wurde eine Abweichung der von Debye geforderten Linearität gefunden, die außerhalb der Fehlergrenze liegt. Im Gegensatz zu diesem Ergebnis steht R. Sänger (16). Obwohl er mit einer besseren Methode arbeitet, findet er keine Temperaturabhängigkeit. Diese verschiedenen Ergebnisse haben zu einer lebhaften Debatte (20) über die Gültigkeit der

1) Eine einfache Betrachtung zeigt, daß also $h\nu \ll kT$ wird, woraus sich die Berechtigung der verwandten Statistik ergibt.

einzelnen Resultate geführt, auf die hier nicht eingegangen werden soll. Kürzlich erschien eine Veröffentlichung von R. T. Zahn (21) über die Temperaturabhängigkeit des Dichloräthanmomentes. Es wird dabei dieselbe Methode benutzt, wie sie Sänger verwendet hat. Aber der untersuchte Temperaturbereich ist größer. Auch trotz der Möglichkeit eines störenden Effektes, wie Adsorption an den Kondensatorplatten und Assoziation der Moleküle, läßt sich eine Abweichung der Molekularpolarisation von der Debyeschen Geraden feststellen, die im Sinne von L. Meyer interpretiert wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Die Methode der interferometrischen Messungen mit Röntgenstrahlen am Einzelmolekül ermöglicht es uns, die Theorie von Wislicenus über die Starrheit der Doppelbindung des Kohlenstoffatoms und die dadurch bedingte Isomerie zu bestätigen. Wir finden für das Dichloräthan das Vorhandensein einer ausgezeichneten Lage, um die die Kohlenstoffsysteme Drillungsschwingungen ausführen. Die ausgezeichnete Lage ist im Gegensatz zu der Annahme van't Hoffs und Wislicenus' die *trans*-Lage. Der Abstand der Chloratome ergibt sich zu 4,4 Å.

Zusammenfassung.

Es wurden verschiedene Dichlorderivate des Äthylens und des Äthans untersucht nach der Debyeschen Methode der interferometrischen Messung an einzelnen Molekülen. Dabei wurde gefunden, daß die von Bewilogua angegebene Spreizung der Valenzrichtungen zweier sich an einem Kohlenstoffatom befindenden Chloratome auch am 1,1-Dichloräthan vorhanden ist. Der Abstand der Chloratome ergab sich hier zu 3,15 Å (gegen 3,0 Å bei CCl_4. Für die isomeren Dichloräthylene wurde als Abstand gefunden 3,7 Å für das *cis*- und 4,7 Å für das *trans*-Molekül. Die nach dem Aufheben der Doppelbindung geforderte Drehbarkeit erwies sich für das 1,2-Dichloräthan als nicht völlig frei. Vielmehr wurde das Vorhandensein einer stabilen Lage festgestellt, um die das Molekül Schwingungen ausführt. Die ausgezeichnete Lage ist die *trans*-Stellung. Der Abstand in dieser Stellung ergibt sich zu 4,4 Å. Ein Vorhandensein einer *cis*-Konfiguration oder eine Drillung um einen bestimmten Winkel wurde verneint. Eine vermutete Temperaturabhängigkeit des Streubildes wurde allerdings nicht gefunden. Es konnte aber gezeigt werden, daß bei den untersuchten Temperaturen der Effekt unterhalb der Meßgenauigkeit liegen muß. Für die Abstandangaben ergibt sich nach den angestellten Überlegungen ein Fehler von 0,1 Å.

Die vorliegende Arbeit wurde zum Teil gemeinsam mit Herrn Dr. L. Bewilogua ausgeführt. Es sei mir vergönnt, an dieser Stelle Herrn Prof. Debye für die Anregung zu dieser Arbeit und für die stete Förderung meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch Herrn Dr. Sack gebührt mein Dank für seine Beratung in den Fragen der Dipoltheorie.

Literaturverzeichnis.

1) P. Debye, L. Bewilogua, F. Ehrhardt, Physik. Zeitschr. **30**, 84, 1929.
P. Debye, L. Bewilogua, F. Ehrhardt, Sächs. Akad. Math. Ber. **81**, 29, 1930.
2) L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 265, 1931.
3) H. Gajewski, Physik. Zeitschr. **32**, 219, 1931.
4) P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 142, 1930.
5) R. Kaiser, noch nicht veröffentlicht.
6) P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 419, 1930.
7) L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 740, 1931.
8) H. Mark u. R. Wierl, Physik. Zeitschr. **31**, 366, 1930.
H. Mark u. R. Wierl, Leipziger Vorträge 1930.
9) J. H. van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raum.
10) W. L. Bragg, Phil. Mag. **40**, 169, 1920.
11) G. Chavanne, C. r. d. l'Acad. d. Sciences **154**, 776, 1912.
12) G. Chavanne, Bull. Chim. Belg. **26**, 287, 1914.
13) J. Errera, Physik. Zeitschr. **27**, 764, 1926.
14) J. Wislicenus, Sächs. Akad. Ber. **18**.
15) L. Meyer, Zeitschr. f. phys. Ch. B. **8**, 27, 1930.
16) R. Sänger, Physik. Zeitschr. **32**, 21, 1931.
17) P. Groß, Physik. Zeitschr. **32**, 587, 1931.
18) O. Bergmann u. L. Engel, Zeitschr. f. phys. Ch. B. **8**, 111, 1931.
19) O. Bergmann u. L. Engel, Physik. Zeitschr. **32**, 263, 1931.
20) L. Meyer, Physik. Zeitschr. **32**, 260, 1931.
R. Sänger, Phys. Zeitschr. **32**, 414, 1931.
21) R. T. Zahn, Phys. Rev. **38**, 1372, 1931.
22) H. A. Stuart, Phys. Rev. **38**, 521, 1931.
H. A. Stuart, Physik. Zeitschr. **32**, 793, 1931.
23) A. Eucken u. L. Meyer, Physik. Zeitschr. **30**, 397, 1929.
24) L. Ebert u. R. Büll, Zeitschr. f. phys. Ch. A. **152**, 451, 1931.

(Eingegangen 15. Juli 1932.)

Der Schwingkristall und seine technische Gestaltung.

Von Erich Habann.

Gewisse Kristalle weisen im Kontakt mit einem Metalldraht mit wachsendem elektrischen Strome zunächst ein Steigen und dann ein Fallen der elektrischen Spannung auf[1]). Der Kontakt stellt im Bereich der fallenden Charakteristik einen negativen Widerstand dar, der in bekannter Weise zur Schwingungserzeugung benutzt wird.

Die Ursache der fallenden Charakteristik ist folgende[2]): Der Kontakt hält im Raum zwischen den beiden Elektroden eine geringe Luftmenge absorbiert. Die Luftteilchen sind negativ geladen und in der Mehrzahl den Elektroden angelagert. Die an der Kathode haftenden negativen Luftteilchen hindern die Elektronen am Austritt: ein Elektronenstrom wird nur bei verhältnismäßig hoher Spannung fließen können. Bei stärkerem Strome werden die hemmenden negativen Luftteilchen von der Kathode abgehoben und zur Anode hinübergedrückt. Infolge dieser Umgruppierung vermag jetzt der stärkere Strom bei niedrigerer Spannung zu fließen.

Die gekennzeichnete Raumladung ist notwendig und hinreichend für die Entwicklung der fallenden Charakteristik. Unsere Aufmerksamkeit richtet sich darauf, die Bedingungen für die Bildung und Erhaltung der Raumladung klarzustellen und die gewonnenen Gesetze für eine technische Gestaltung des negativen Widerstandes zu verwerten.

Die Raumladung kann nur entstehen, wenn sich die Kontaktstelle in einem Gase befindet, das sich Elektronen anzueignen vermag. Je größer die Elektronenaffinität des Gases ist, desto besser ist es geeignet. So kommen vor allem Fluor, Chlor und Sauerstoff für unsere Zwecke in Betracht. Wasserstoff ist nicht geeignet. Der Kontakt muß imstande sein, auf das umgebende Gas Absorptionskräfte auszuüben und eine geringe Menge davon zwischen seine Elektroden zu saugen. Eine solche Kontaktelektrode ist beispielsweise Zinkoxyd für Luft (Sauerstoff).

Unter dem Einfluß des Stromes wird das in den Kontaktraum hineingesogene, noch neutrale Gas negativ aufgeladen. Es besteht jetzt die Gefahr chemischer Reaktionen der Gasionen mit dem Elektrodenmaterial. Soweit eine Metallelektrode verwendet wird, ist es ratsam, diese aus Edelmetall zu nehmen. Am besten jedoch verwendet man von vornherein für beide Elektroden chemisch stabile Verbindungen des betreffenden Gaselementes, so z. B. für Luft (Sauerstoff) Oxyde. In der Tat hat sich bei Luft durchwegs eine Überlegenheit von Oxydelektroden ergeben gegenüber anderen Elektroden, die wie einige Sulfide (z. B. Bleiglanz) in Luft ebenfalls eine fallende Charakteristik aufweisen. Das Elektrodenmaterial darf sich selbstverständlich elektrolytisch nicht zersetzen. Wir wollen uns im folgenden auf Luft (Sauerstoff) und Oxyde beschränken.

Im Kontaktraume und an den Elektroden findet sowohl die Ladung als auch eine Entladung des Gases statt[1]). Beides geht vor sich nur unter der Wirkung des Stromes und recht langsam im Verhältnis zu der eingangs geschilderten Umgruppierung der Gasteilchen. Um den Anteil der Elektroden an der Ladung und Entladung der Gasteilchen klar hervortreten zu lassen, ist es notwendig, den Einfluß des Kontaktraumes auszuschalten. Arbeitet man bei gleichen Stromstärken, aber verschiedener Polung, so spielt in beiden Fällen der Kontaktraum dieselbe Rolle. Die Unterschiede in den Charakteristiken sind dann nur noch auf den Einfluß zurückzuführen, den die Elektroden auf die Raumladung ausüben. Fig. 1 gibt die beobachteten Verhältnisse wieder an Zinkoxyd, das im losen Kontakt gegen ein oberflächlich oxydiertes Eisenstück lehnte. In Kurve 1 war das Zinkoxyd Anode, das Eisenoxyd Kathode. Ein Strom von $25 \cdot {}^1/_2$ mA wurde 30 Minuten lang bei dieser Polung wirken gelassen. Die Charakteristiken waren in dieser Zeit stabil geworden und zeigten alle die gleiche in Kurve 1 dargestellte Form. In Kurve 2 war die Polung umgekehrt: das Zinkoxyd war Kathode und das Eisenoxyd Anode. Auch hier war zunächst ein Strom von gleicher Stärke ($25 \cdot {}^1/_2$ mA) solange (168 Minuten) zur Einwirkung gebracht worden, bis keine Änderungen mehr in der Form der Charakteristik auftraten.

Der Unterschied in den Kurven 1 und 2 ist bedeutend: er beweist die stärkere Raumladung in Kurve 1 und die schwächere Raumladung in Kurve 2. Nimmt man ein dynamisches Gleichgewicht zwischen geladenen und neutralen Gasteilchen an, so ist die geringere Raumladung bei der Kurve 2 nur erklärlich entweder durch geringere Nachlieferung geladener Gasteilchen seitens der Kathode (Zinkoxyd), oder durch stärkere Neutralisierung geladener Gasteilchen an der

1) O. W. Lossew, Der Krystadyne, Zeitschr. f. Fernmeldetechnik, S. 132, 1925. Oscillating Crystals, Radio News, S. 1167, 1925. Oszillierende Kristalle, Zeitschr. f. Fernmeldetechnik, S. 97, 1926.

2) E. Habann, Der Schwingkristall und die Ursachen seiner Wirkungsweise, Annalen d. Phys. 9. 1, 1931.

1) Habann, a. a. O. S. 11.

Anode (Eisenoxyd). Der erste Fall setzt voraus, daß die Zinkoxydkathode überhaupt Ionen zu emittieren vermag, und zwar in ähnlicher Weise wie die Elektronen. Eine Ionenemission setzt vorherige Absorption des neutralen Gases durch die Kathode voraus, wenn wir eine elektrolytische Zersetzung der Elektrode nach wie vor ausschließen. Daß die Kathode auf jene Weise Ionen emittiert, wird unwahrscheinlich, wenn wir dieselben Erscheinungen wie in den Kurven 1 und 2

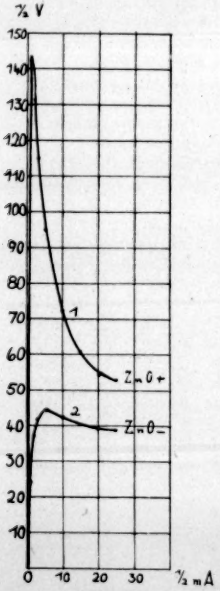


Fig. 1.

der Fig. 1 auch bei reinen Metallkathoden wie Molybdän, Gold beobachten, von denen nicht bekannt ist, daß sie Luftmengen in den hier erforderlichen beträchtlichen Mengen zu absorbieren vermögen. Es sei daher unterstellt, daß die Kathode keine Ionen emittiert; die Annahme sei späterhin auf ihre Richtigkeit überprüft.

Die Anode und die Neutralisierung der geladenen Gasteilchen an der Anode rückt damit in den Vordergrund unserer Betrachtung. Die geladenen Gasteilchen erhalten unter dem Einfluß der Spannung eine Geschwindigkeit und werden mit einiger Wucht auf die Anode prallen. Es ist denkbar, daß die geladenen Gasteilchen hierbei ihr Elektron abgeben und sich um so zahlreicher neutralisieren, je höher ihre Geschwindigkeit gewesen, je größer also die Spannung ist. Das würde einen Elektrizitätstransport durch die Gasteilchen bedeuten, der sich äußerlich als elektrischer Strom bemerkbar macht. Dieser Ionenstrom muß sich mit der Spannung ändern und mit der Spannung sein Maximum erreichen. Der ansteigende Ast in Kurve 1 der Fig. 1 würde durch den Ionenstrom bedingt sein.

Sofern man nur den reinen Elektronenstrom ins Auge faßt, ist der ansteigende Ast nicht erklärbar. Theoretisch müßte bei einer fallenden Charakteristik die Spannung mit kleiner werdendem Strome immer höher werden. Es sei denn, man sieht im Kontakt neben der wirksamen Stelle den Nebenschluß einer unwirksamen Stelle vor. Daß unter diesen Umständen nicht unbedeutende Ströme bereits im ansteigenden Ast der Charakteristik vorkommen können, ist des öfteren bei dem unten beschriebenen Mehrfachkontakt beobachtet worden. Bei guten Einzelkontakten jedoch sind die Ströme im ansteigenden Ast sehr klein. Sie betragen manchmal kaum $^2/_{10}$ mA. Dieser geringe Strom kann immerhin durch den Ionenstrom bedingt sein. Aber, gemessen an der Kleinheit dieses Stromes, ist die Neutralisierung infolge Stoßes an der Anode sehr gering; sie ist unbedeutend gegenüber den Änderungen, die nicht hohe Spannungen, sondern große Ströme in der Raumladung hervorrufen. Und dies veranlaßt uns, noch nach einer andern Erklärung für die Neutralisierung an der Anode zu suchen.

Die einzige Kraft, die auf die Ladung eines Gasteilchens zu wirken vermag, ist die elektrische Feldstärke. Solange sich das Gasteilchen frei bewegen kann, äußert sie sich in einer Beschleunigung der ganzen Masse auf die Anode zu. Wenn aber das geladene Gasteilchen bereits an der Anode haftet, versucht die Kraft, dem Gasteilchen seine Ladung zu entreißen. Aus dieser Anschauung ergeben sich zwei Folgerungen: Erstens muß für die Neutralisierung die an der Anode herrschende Feldstärke F_a maßgebend sein. Zweitens wird nicht jede beliebige an der Anode herrschende Feldstärke F_a einem geladenen Gasteilchen sein Elektron entziehen können: es wird vielmehr eine gewisse Mindestfeldstärke F_a' notwendig sein. Wird diese überschritten, so wird das Gasteilchen neutralisiert. Wird die Mindestfeldstärke F_a' nicht erreicht, so behält es seine Ladung unverändert weiter. Die Erscheinungen stehen im Ähnlichkeitsverhältnis zu denen bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen, z. B. von Salzsäure. Auch hier scheidet sich das Chlor nicht eher im neutralisierten Zustande an der Anode ab, als bis eine bestimmte Mindestfeldstärke an der Anode erreicht ist. Diese Mindestfeldstärke

F_a' aber ist bei der Elektrolyse für das betreffende Ion eine Materialkonstante der Anode. Sie ist es nach den Kurven in Fig. 1 auch in unserem Falle.

Je höher die Grenzfeldstärke F_a' bei einer Anode liegt, desto schwieriger ist die Neutralisation der geladenen Gasteilchen, desto größer ist die Raumladung, desto höher sind die Spannungen der Charakteristik, desto ausgeprägter ist die fallende Charakteristik. Nach den Kurven in Fig. 1 hat als Anode Eisenoxyd die kleinere Grenzfeldstärke, Zinkoxyd die größere ($ZnO > Fe_2O_3$). In derselben Weise lassen sich die andern Materialien untersuchen. Es wurden alle Kombinationen im Kontakt probiert von Berylliumoxyd, Bleisuperoxyd, Chromoxyd, Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Kupferoxyd, Kupferoxydul, Manganoxyd, Mangansuperoxyd, Nickeloxyd, Titansäureanhydrid, Uranoxyd, Vanadinsäureanhydrid, Zinkoxyd. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. Es sind nur solche Kombinationen darin aufgenommen, bei denen sich eine deutliche Überlegenheit der einen Polung gegenüber der andern innerhalb desselben Strombereichs zeigte.

Tabelle.

$ZnO > MnO_2$	$CuO < Mn_2O_3$	$Mn_2O_3 > PbO_2$
$ZnO > CuO$	$CuO > Cu_2O$	$Mn_2O_3 > Co_2O_3$
$ZnO > Cu_2O$	$CuO > PbO_2$	$Mn_2O_3 > Ni_2O_3$
$ZnO > Cr_2O_3$	$CuO > Co_2O_3$	$Mn_2O_3 > UO_3$
$ZnO > Fe_2O_3$	$CuO > Ni_2O_3$	$Mn_2O_3 > V_2O_5$
$ZnO < Mn_2O_3$	$CuO > UO_3$	$TiO_2 < BeO$
$ZnO < BeO$	$CuO > V_2O_5$	$TiO_2 > MnO_2$
$ZnO > TiO_2$	$CuO > Fe_2O_3$	$TiO_2 > PbO_2$
$ZnO > PbO_2$	$Cu_2O < Fe_2O_3$	$TiO_2 > Ni_2O_3$
$ZnO > Co_2O_3$	$Cu_2O < Mn_2O_3$	$TiO_2 > UO_3$
$ZnO > Ni_2O_3$	$Cu_2O < TiO_2$	$TiO_2 > V_2O_5$
$ZnO > UO_3$	$Cu_2O < BeO$	$BeO > PbO_2$
$ZnO > V_2O_5$	$Cu_2O < MnO_2$	$BeO > Ni_2O_3$
$Cr_2O_3 < Mn_2O_3$	$Cu_2O > PbO_2$	$BeO > UO_3$
$Cr_2O_3 < BeO$	$Cu_2O > Co_2O_3$	$BeO > V_2O_5$
$Cr_2O_3 > Fe_2O_3$	$Cu_2O > Ni_2O_3$	$MnO_2 > Co_2O_3$
$Cr_2O_3 > TiO_2$	$Cu_2O > UO_3$	$MnO_2 > Ni_2O_3$
$Cr_2O_3 > MnO_2$	$Cu_2O > V_2O_5$	$MnO_2 > V_2O_5$
$Cr_2O_3 > PbO_2$	$Fe_2O_3 < Mn_2O_3$	$PbO_2 < Ni_2O_3$
$Cr_2O_3 > Co_2O_3$	$Fe_2O_3 < TiO_2$	$PbO_2 > Co_2O_3$
$Cr_2O_3 > Ni_2O_3$	$Fe_2O_3 < BeO$	$PbO_2 > UO_3$
$Cr_2O_3 > UO_3$	$Fe_2O_3 > PbO_2$	$Co_2O_3 < Ni_2O_3$
$Cr_2O_3 > V_2O_5$	$Mn_2O_3 < BeO$	
$CuO < Cr_2O_3$	$Mn_2O_3 > MnO_2$	

Die Oxyde lassen sich danach zwanglos in eine Reihe ordnen, die alle Einzelergebnisse der Tabelle enthält:

$$BeO > Mn_2O_3 > ZnO > Cr_2O_3 > CuO > TiO_2 > Fe_2O_3 > Cu_2O > MnO_2 > Ni_2O_3 > PbO_2 > \begin{vmatrix} Co_2O_3 \\ UO_3 \\ V_2O_5 \end{vmatrix}$$

Die Oxyde weisen eine um so größere Grenzfeldstärke auf, eignen sich also als Anoden um so besser, je weiter links sie in der Reihe stehen. Und so ergibt sich für die Praxis die Regel, als Anoden vorzugsweise solche Oxyde zu verwenden.

Durch die Regel sind die einzelnen Materialien zueinander in Beziehung gesetzt. Es ist zur Vervollständigung unseres Bildes nur noch zu wissen notwendig, wie sich die Raumladung im besonderen bei ein und derselben Anode verhält.

Zwischen der Feldstärke an der Anode und der Raumladung S besteht eine einfache Beziehung. Ist die Raumladungsdichte σ, so gilt nach Laplace für die Spannung φ

$$\Delta\varphi = p\sigma, \tag{1}$$

wobei p eine Konstante ist. Legen wir unsern Kontakt so in ein Koordinatensystem hinein, daß Änderungen der Dichte σ und damit der Spannung φ nur in der x-Richtung erfolgen, dann gilt

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = p\sigma \quad \text{oder} \quad \int_\delta^0 d\,\frac{d\varphi}{dx} = p\int_\delta^0 \sigma\cdot dx, \tag{2}$$

wobei δ der Abstand der Kathode von der Anode ist. Nun ist $\int_\delta^0 \sigma\cdot dx$ nichts anderes als die gesamte im Kontakt vorhandene Raumladung S, und $\int_\delta^0 d\,\frac{d\varphi}{dx}$ ist nichts anderes als die Differenz der an der Kathode und Anode herrschenden Feldstärke. So folgt:

$$F_a - F_k = pS. \tag{3}$$

F_k bestimmt aber ganz allein den Elektronenstrom J nach der Gleichung[1]: $F_k = p_0 + p_1 \cdot lnJ$, worin p_1 und p_0 Konstanten sind. So folgt:

$$F_a = pS + p_1 lnJ + p_0. \tag{4}$$

Hiernach ist die Feldstärke an der Anode um so größer, je größer die Raumladung S und der Strom J ist, und diese Beziehung gilt ganz unabhängig vom Kontaktabstand und vom Material der Elektroden.

Wenn aber das Material der Anode keine höhere Feldstärke an der Anode zuläßt als F_a', weil sofort Neutralisierung der geladenen Gasteilchen und damit Verringerung der Raumladung eintritt, wenn diese Grenzfeldstärke F_a' überschritten wird, dann gilt

$$\text{const} = F_a' = pS + p_1 lnJ + p_0 \tag{5}$$

und die Raumladung S ist bei dem betreffenden Anodenmaterial nur noch vom Strome J abhängig in der Weise, daß ein größerer Strom die

1) Habann, a. a. O. S. 14.

Raumladung S vermindert. In der Natur der Grenzfeldstärke $F_a' = \text{const.}$ liegt es begründet, daß solange S und J klein sind und nach Gleichung 4 zusammen eine Feldstärke F_a ergeben, die kleiner als F_a' ist, keine Veränderung in der Raumladung stattfindet, daß aber bei genügend großem S und I von den benutzten Strömen immer nur der größere eine Neutralisierung bewirkt und daß, wenn einmal der Kontakt mit großem Strom behandelt worden ist, alle kleineren Ströme keinen Einfluß mehr auf die Neutralisierung ausüben. Gerade diese Erscheinungen sind es, die sich bei den Kontakten mit fallender

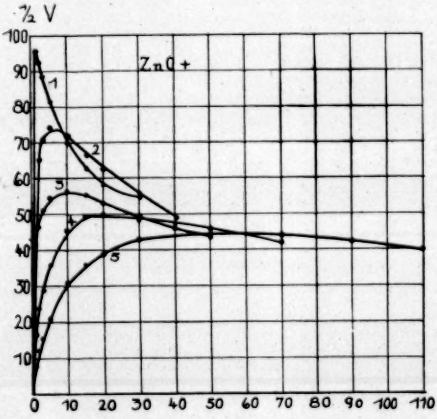


Fig. 2.

Charakteristik auffallend bemerkbar machen, selbst bei Anoden, die wie ZnO eine hohe Grenzfeldstärke besitzen. Wir müssen bei solchen Anoden nur die Stromstärke genügend hochtreiben. Fig. 2 zeigt Charakteristiken, die bei einem Endstrom von $30 \cdot {}^1/_2$ mA (Kurve 1), $40 \cdot {}^1/_2$ mA (Kurve 2), $50 \cdot {}^1/_2$ mA (Kurve 3), $70 \cdot {}^1/_2$ mA (Kurve 4), $110 \cdot {}^1/_2$ mA (Kurve 5) an einem Kontakt aufgenommen wurden, der Zinkoxyd als Anode und Eisenoxyd als Kathode hatte. Vor Aufnahme jeder der Charakteristiken war der Endstrom längere Zeit zur Einwirkung gebracht worden, und zwar 5 Minuten bei Kurve 1, 30 Minuten bei Kurve 2 und je 20 Minuten bei Kurve 3, 4 und 5. Die Kurven zeigen an den Spannungen deutlich die erwartete Abnahme der Raumladung, und diese Abnahme um so mehr, mit je größerem Endstrom der Kontakt behandelt worden ist.

Die zuletzt gewonnenen Ergebnisse gelten unter der Voraussetzung, daß während der Aufnahme der Charakteristiken keine bedeutende Nachlieferung von geladenen Gasteilchen stattgefunden hat. Und damit werden wir erneut auf die Frage aufmerksam gemacht, wo sich die geladenen Gasteilchen bilden und insbesondere, inwieweit die Kathode Ionen emittiert. Wählen wir als Anode ein Oxyd mit sehr geringer Grenzfeldstärke, das aber gleichzeitig die Eigenschaft hat, größere Mengen Sauerstoff (Luft) zu absorbieren, so wird bei der Neutralisation das neutralisierte Gas in diese Anode hineingedrückt und die Absorption gefördert. Polt man nun um, macht also das Oxyd zur Kathode, so haben die absorbierten Gasmoleküle, wenn überhaupt, dann jetzt die beste Gelegenheit, als Ionen zu entweichen. Unter den Oxyden geringer Grenzfeldstärke ist das Vanadinsäureanhydrid als Sauerstoffübertrager bekannt. Es wurde mit Zinkoxyd als Gegenelektrode kombiniert und gab als Kathode in diesem Kontakt eine gute fallende Charakteristik. Dann wurde das Vanadinsäureanhydrid zur Anode gemacht und ein Strom von $70 \cdot {}^1/_2$ mA eine Stunde lang durch den Kontakt geschickt. Die fallende Charakteristik und die Raumladung waren danach verschwunden (Kurve 1 in Fig. 3). Wieder zur Kathode gemacht, hätte jetzt das Vanadinsäureanhydrid sofort Ionen emittieren und eine Raumladung bilden müssen, wenn es dazu imstande gewesen wäre. Aber selbst nach 10 Minuten währendem Stromdurchgange von $20 \cdot {}^1/_2$ mA wurde keine andere Charakteristik als die Kurve 2 in der Fig. 3 beobachtet. In Fig. 4 zeigt Kurve 1 die Charakteristik, die bei Vanadinsäureanhydrid als Anode aufgenommen wurde, nachdem eine Stunde lang $130 \cdot {}^1/_2$ mA durch den Kontakt geschickt waren. Das Vanadinsäureanhydrid wurde darauf zur Kathode gemacht. In dieser Polung wurden zunächst 15 Minuten $30 \cdot {}^1/_2$ mA, dann 10 Minuten lang $40 \cdot {}^1/_2$ mA und schließlich 10 Minuten $60 \cdot {}^1/_2$ mA durch den Kontakt geschickt. Die nach der Strombehandlung aufgenommenen Charakteristiken zeigen entsprechend die Kurven 2, 3, 4

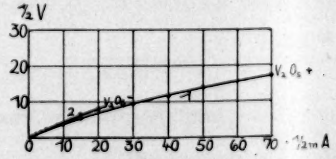


Fig. 3.

in der Fig. 4. In allen Kurven bleibt die Raumladung praktisch konstant; nichts läßt auf eine Emission von Ionen seitens der Kathode schließen.

So bleibt für den Ort, wo die Ladung der Gasteilchen stattfindet, nur noch der Kontaktraum an sich übrig. Hier gelten andere Gesetze. Eine Ladung der Gasteilchen findet dort in dem Maße statt, wie das neutrale Gas aus der Umgebung in den Kontaktraum hineindiffundiert. Der Strom, die Zeit und der Anliegedruck der Elektroden, die Temperatur, der Außendruck des Gases und die Absorptionskraft der Elektroden spielen eine wesentliche Rolle. Temperaturerhöhung bringt die Raumladung zum Verschwinden. In demselben Sinne wirkt Verminderung des Außendruckes des Gases[1]). Um einen Anhaltspunkt für die Größe der Diffusion bei dem in Fig. 2 benutzten Kontakt zu gewinnen, wurde die letzte Charakteristik (Kurve 5 in der Fig. 2) in immer größer werdenden Zeitabständen wiederholt aufgenommen. Veränderungen der Charakteristik machten sich erst bei einer Pause von 22 Minuten bemerkbar. Die Diffusion des Gases und die Nachbildung der Ionen sind also unwesentlich, wenn die Charakteristik selbst möglichst rasch im Anschluß an die letzte Strombehandlung aufgenommen wird. Und das war bei den Kurven der Fig. 2 geschehen. Im übrigen muß die Betrachtung der Diffusion wegen ihrer Kompliziertheit einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben. Nur mag in Fig. 4 die Kurve 5, die 10 Minuten nach Aufnahme der Kurve 4 beobachtet wurde, und die Kurve 6, die 15 Minuten nach der Kurve 5 aufgenommen wurde, die Wirksamkeit der Absorptionskräfte der Vanadinsäureanhydridkathode andeuten. Diffusion während des Betriebes eines negativen Widerstandes etwa als Generator ist unerwünscht, weil durch das diffundierende Gas Schwankungen sowohl in der Intensität wie in der Frequenz der erzeugten Schwingungen verursacht werden. Durch genügenden Anliegedruck der Elektroden wird die Diffusion unterdrückt, lassen sich die Mängel beheben.

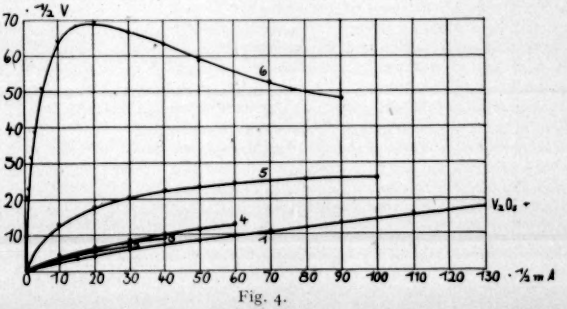


Fig. 4.

Für die technische Gestaltung des negativen Widerstandes ist am wesentlichsten, daß eine Entladung der Gasteilchen an der Anode, eine Ladung im Kontaktraume stattfindet. Die Entladung wird hintangehalten durch Verwendung von Anodenmaterialien hoher Grenzfeldstärke, wie Manganoxyd. Die Ladung wird direkt weder von der Kathode, noch von der Anode beeinflußt. Wir können sie aber indirekt fördern durch Verwendung solcher Elektroden, die möglichst starke Absorptionskräfte auf das umgebende neutrale Gas – die Luft – ausüben. Es sind das diejenigen Stoffe, von denen schon aus der Chemie bekannt ist, daß sie hohe katalytische Fähigkeiten bei dem betreffenden Gase entwickeln. Da über das Anodenmaterial infolge der Vorschrift hoher Grenzfeldstärke verfügt ist, werden wir die katalytischen Eigenschaften von der Kathode fordern

Die Zuverlässigkeit des negativen Widerstandes wird gesteigert, wenn seine Wirksamkeit nicht mehr auf der Güte eines einzelnen Kontaktes beruht, sondern sich auf mehrere hintereinander geschaltete Kontakte verteilt. Die resultierende Charakteristik wird frei von Unstetigkeiten und gibt die Charakteristik des Einzelkontaktes in gesteigerter Form wieder, wenn sich die einzelnen Kontakte untereinander gleichen.

Die Ausführung eines solchen Vielfachkontaktes ist aber nicht ganz einfach. Wenn man z. B. den Kontakt der Fig. 1 in der Form Zinkoxyd als Anode und Eisenoxyd als Kathode mehrfach verwendet, etwa in der Reihe und Polung des Schemas

$$+ ZnO/Fe_2O_3 : ZnO/Fe_2O_3 : ZnO/Fe_2O_3 : ZnO/Fe_2O_3 -$$

dann müssen wir zwar die volle Wirksamkeit des Kontaktes an den mit / bezeichneten Berührungsstellen verlangen, aber an den mit : bezeichneten Berührungsstellen des Schemas wäre ein Kurzschluß am wünschenswertesten. Das Eisenoxyd ist im Schema an den / Stellen Kathode, an den : Stellen Anode. Verwenden wir nun an Stelle des Eisenoxydes ein Material ganz geringer Grenzfeldstärke, so ändert sich die Raumladung an den / Stellen nicht. Diese Stellen bleiben nach wie vor wirksam. An den : Stellen aber wird die Raumladung bei der Polung des Schemas praktisch vernichtet. Der gewünschte Kurzschluß wird so automatisch erzielt. Außer der oben aufgestellten

1) Vgl. Habann, a. a. O. Fig. 2 und 3.

Forderung katalytischer Eigenschaften müssen wir also von dem Kathodenmaterial eine niedrige Grenzfeldstärke verlangen. Beide Forderungen erfüllt beispielsweise das Vanadinsäureanhydrid[1]).

Stoffe mit katalytischen Eigenschaften entfalten ihre volle Wirksamkeit erst im feinverteilten Zustande, und diesen Zustand werden wir auch von unsern Oxyden verlangen. Halten wir diese Forderung mit der gewonnenen Erkenntnis zusammen, daß bei richtiger Wahl des Elektrodenmaterials die Anordnung von Anode und Kathode beim Mehrfachkontakt gleichgültig ist, weil sich die falschen Kontaktstellen automatisch kurzschließen, so gelangen wir zu der technischen Lösung: Wir pulverisieren das Kathodenmaterial (z. B. Vanadinsäureanhydrid) und das Anodenmaterial (z. B. Manganoxyd), mischen beide Pulver innig miteinander und haben auf diese Weise eine Menge kleiner, höchst wirksamer Kontakte geschaffen. Bei richtig gewähltem Mengenverhältnis der beiden Pulver stehen sich im einzelnen die beiden Verbindungen gegenüber analog dem Schema auf S. 619, die unerwünschten Kontaktstellen werden beim Stromfluß kurzgeschlossen, eine Reihe gleich wirksamer Kontakte bleibt übrig: das Pulvergemenge als Ganzes zwischen zwei Elektroden gepreßt, stellt einen negativen Widerstand dar. Das Mengenverhältnis hängt von der Korngröße ab. Als Beispiele für Pulvermischungen, bei denen schon eine einfache Verreibung in der Reibschale genügt, seien angeführt[2]): Mn_2O_3 und V_2O_5 im Gewichtsverhältnis 100:80 bis 100:40, Manganoxyd und Uranoxyd im Gewichtsverhältnis 100:60 bis 100:100.

Durch das Pulverisieren werden die Absorptionskräfte und die Zahl der Kontaktstellen in einem Maße gesteigert, daß das Pulver als Ganzes, frisch hergestellt, trotz der an sich gut leitenden Komponenten selbst bei sehr starker Pressung nichtleitend ist. Jedes Pulverteilchen ist in eine Wolke negativ geladener Luftteilchen gehüllt[3]).

1) Es ist zu beachten, daß auch manche Anodenmaterialien wie Mn_2O_3 bereits katalytische Eigenschaften besitzen. Dann kommt es darauf an, diese Eigenschaften durch das Kathodenmaterial nicht zu „vergiften", sondern zu steigern. Die Absorptionsfähigkeit des Kontaktes erscheint dann als Funktion beider Materialien und bestimmte Kombinationen werden optimal.

2) Sämtliche Chemikalien in dieser Arbeit waren bewährte Kahlbaumpräparate.

3) Soweit die Gasteilchen nicht von vornherein geladen sind, wird ihre Aufladung anscheinend durch das Verreiben gefördert. Die Hülle geladener Luftteilchen scheint überhaupt das Wesen des pulverisierten Zustandes auszumachen. Sie verhindert das Zusammenbacken des Pulvers und erhält seine Lockerheit. Fügt man aber eine leitende Flüssigkeit wie Wasser zu dem Pulver, so werden die Hüllen neutralisiert und entfernt. In demselben Maße verliert sich auch der pulverige Zustand.

Die am Einzelkontakt der Fig. 2 gesammelten Erfahrungen lehren uns, das Pulver in den leitenden Zustand zu versetzen: Wir legen eine elektrische Spannung an das zwischen zwei Elektroden gepreßte Pulver und erhöhen die Spannung mehr und mehr, bis ein Strom zu fließen beginnt, regulieren aber gleichzeitig mit Hilfe hoher Vorschaltwiderstände den entstehenden Strom auf kleinste Werte ein. Langsam steigern wir jetzt den Strom. Die unerwünschten Kontaktstellen schließen sich kurz. Bei weiterer Steigerung des Stromes wird ähnlich

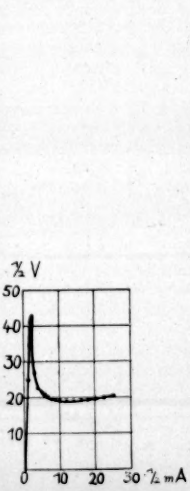


Fig. 5.

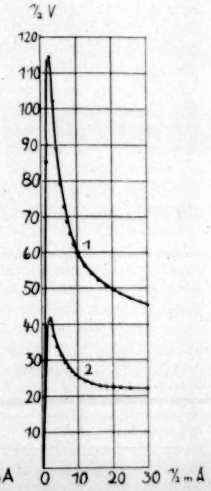


Fig. 6.

wie in dem auf S. 618 erörterten Falle auch bei den wirksamen Kontaktstellen die Raumladung vermindert. Das Pulver gewinnt immer mehr an Leitfähigkeit. Es ist jetzt empfindlich geworden gegen einen Wechsel in der Stromrichtung; die einmal benutzte Polung ist beizubehalten. Ein hoher Preßdruck der Elektroden verhindert die Rückdiffusion der Außenluft in das Pulver. Es bildet sich allmählich ein dem höchsten benutzten Strome entsprechender Zustand heraus. Alle kleineren Ströme sind dann für den Betrieb verwendbar. Die fallende Charakteristik liegt bei unsern Pulvern in diesem Strombereich und hat jetzt Spannungswerte, die durch die Vorbehandlung auf handliche Maße herabgedrückt sind und die noch weiter herabgedrückt werden können, allerdings auf Kosten der Steilheit der fallenden Charakteristik. Fig. 5 und 6 zeigen Charakteristiken an so behandelten Pulvern. In der

Fig. 5 bestand das Pulver aus Manganoxyd und Vanadinsäureanhydrid. Die Charakteristiken der Fig. 6 sind an einem Pulver von Manganoxyd und (schwarzem) Uranoxyd aufgenommen einmal bei großem Preßdruck (Kurve 1), das ander Mal bei noch größerem Preßdruck (Kurve 2). Der ansteigende Ast weist in allen Fällen keine größeren Ströme auf als der Einzelkontakt in den Fig. 1 und 2: ein Zeichen, daß den wirksamen Kontaktstellen kaum noch unwirksame parallelgeschaltet sind.

Über die Konstruktion[1]) des negativen Widerstandes gibt die Fig. 7 (Natürliche Abmes-

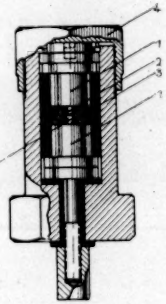


Fig. 7.

sungen) Aufschluß. Die beiden Eisenstempel (1) tragen Stahlstifte (2). Der Galalithring (3) verhindert das seitliche Herausfallen des Pulvers. Das lockere Pulver wird etwa 1 mm hoch über dem einen Stift aufgeschichtet, der andere Stift wird daraufgesetzt und dann das Pulver zwischen den Stahlstempeln durch Anziehen der Schraube (4) gepreßt. Dieser Preßdruck kann viele Atmosphären betragen. Er war manchmal so stark, daß die aus härtestem Stahl bestehenden Stifte rissen. Das ganze Gehäuse ist in die äußere Form einer Sicherungspatrone gebracht, die in der Fassung einer Sicherung ebenso wie diese bei unverwechselbarer Polung Platz findet. Schließlich sei bemerkt, daß die Frequenzgrenze der mit einem solchen negativen Widerstande erzielbaren Schwingungen um so höher liegt, je dünner die Pulverschicht ist. Für den Tonbereich sind im allgemeinen Schichtdicken unter 2 mm erforderlich.

1) Die Zellen hat Herr Mechanikermeister W. Sachs, Berlin-Neukölln, Donaustr. 10/11, für mich angefertigt. Ich bin ihm für die Präzision seiner Arbeit und die Durchbildung der Konstruktion zu Dank verpflichtet.

Zur Theorie des Kristallphotoeffektes.

Von Hans Th. Wolff.

H. Dember[1]) entdeckte die Erscheinung, daß beim Auftreffen von Licht auf einen Kristall (in erster Linie wurde Kuprit, Cu_2O, untersucht) Elektronen in der Strahlrichtung vorwärts getrieben werden, so daß ein elektrischer Strom, bzw. eine Spannung nachgewiesen werden kann. Er bezeichnet das Phänomen als „Kristallphotoeffekt". Im folgenden soll versucht werden, den Vorgang theoretisch zu erklären. Sein Zustandekommen dürfte auf zwei Tatsachen zurückzuführen sein: 1. Die Photoelektronen werden etwas bevorzugt in Richtung des Lichtes ausgesandt. 2. Infolge des Lichtabsorptionsvermögens des Kristalles werden vor einer senkrecht zu den Lichtstrahlen in letzterem gelegenen Ebene mehr Elektronen emittiert als hinter ihr, so daß mehr Elektronen durch sie in Richtung der Strahlen wandern als in der entgegengesetzten Richtung.

Als Vorbereitung für die weitere Untersuchung ist die Richtungsverteilung der Photoelektronen zu berechnen. G. Wentzel[2]) hat wellenmechanisch gezeigt, daß deren Impuls eine für alle von ihnen gleiche Komponente in der Richtung des wirksamen Lichtstrahles besitzt, welche dem Impuls des Lichtquants gleich ist. Ohne Berücksichtigung dieser Komponente ergeben die Rechnungen des genannten Autors für wasserstoffähnlich gebundene Elektronen, daß die relative Anzahl der ausgesandten Elektronen proportional $\cos^2\Theta$ ist, wobei Θ den Winkel bedeutet, welchen die Geschwindigkeit der Elektronen mit dem elektrischen Vektor des erregenden Lichtes bildet[3]). Liegt unpolarisiertes Licht vor, so hat man den Mittelwert von $\cos^2\Theta$ zu bestimmen, der sich für alle in der Ebene senkrecht zum Lichtstrahl gelegenen Richtungen des elektrischen Vektors ergibt. Eine sehr einfache Rechnung liefert

$$\overline{\cos^2\Theta} = \frac{1}{2}\sin^2\varphi\,, \qquad (1)$$

wobei φ der Winkel ist, welchen die Emissionsrichtung eines Elektrons mit dem Strahl bildet.

Der Kristall werde von parallelem Lichte getroffen, welches sekundlich durch 1 cm² S erg, also $n = \frac{S}{h\nu}$ Quanten befördert. Sein Licht-

1) H. Dember, Physik. Zeitschr. **32**, 554, 856, 1931; **33**, 207, 1932.
2) G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **41**, 828, 1927.
3) G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **40**, 574, 1926. Die Ergebnisse der beiden erwähnten Arbeiten Wentzels sind experimentell zum mindesten qualitativ bestätigt. — Siehe Anmerkung bei der Korrektur.

absorptionskoeffizient sei α. Ein Volumenelement dv sendet dann in der Sekunde $n\alpha dv$ Elektronen aus, wenn man voraussetzt, daß jedes absorbierte Quant ein Elektron freimacht. Es ist nun die Anzahl von Elektronen zu berechnen,

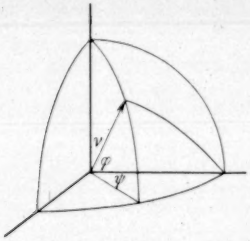


Fig. 1.

welche von dv pro sec in den Raumwinkel $d\omega$ entsandt wird. Setzt man diese Zahl gleich $k \cdot \sin^2\varphi\, d\omega$, so muß bei Vernachlässigung der obenerwähnten Impulskomponente sein (s. Fig. 1):

$$2k\int_0^{\pi}\sin v\,dv\int_0^{\pi}\sin^2\varphi\,d\psi = n\alpha dv\,.$$

Unter Benutzung der Beziehung

$$\cos\varphi = \sin v\cos\psi$$

findet man

$$k = \frac{8}{3\pi}n\alpha dv\,.$$

Somit werden in den Raumwinkel $d\omega$ $\frac{8}{3\pi}n\alpha\cdot dv\sin^2\varphi\, d\omega$ Elektronen gestrahlt.

Es ist der Einfluß der obengenannten Impulskomponente auf die Elektronenverteilung zu berechnen. Bei seiner Nichtberücksichtigung bilde die Geschwindigkeit eines Photoelektrons den Winkel φ_1 mit der Richtung $\mathfrak{S}$ des wirksamen Lichtstrahles (s. Fig. 2). Der Impuls eines Lichtquantes ist $\frac{h\nu}{c}$ und die ihm entsprechende Geschwindigkeit des Elektrons in der Richtung $\mathfrak{S}$

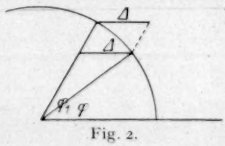


Fig. 2.

$$\Delta = \frac{h\nu}{cm} \qquad (\mathrm{m} = \text{Masse des Elektrons}).$$

Infolge dieser hinzutretenden Geschwindigkeitskomponente bildet die ihrem absoluten Betrage nach unveränderte Geschwindigkeit des Elektrons mit $\mathfrak{S}$ den Winkel φ, dessen Konstruktion Fig. 2 zeigt. Es ist nun:

$$\sin(\varphi_1 - \varphi) = \frac{\Delta}{v}\sin\varphi_1\,. \qquad (2)$$

Da $\Delta \ll v$ ist, kann man schreiben:

$$\varphi_1 - \varphi = \frac{\Delta}{v}\sin\varphi_1\,. \qquad (2a)$$

Die Elektronen, welche ursprünglich einem Winkelbereich $d\varphi_1$ zugehörten, sind jetzt dem Bereich $d\varphi$ zugeordnet, wobei gilt:

$$d\varphi = \left(1 - \frac{\Delta}{v}\cos\varphi_1\right)d\varphi_1\,. \qquad (3)$$

Zu den räumlichen Verhältnissen übergehend, betrachten wir die in Fig. 3 das schraffierte sphärische Viereck durchlaufenden Elektronen, dessen Flächeninhalt

$$d\omega = \sin\varphi\, d\varphi\, d\psi$$

ist. Aus (2) ergibt sich

$$\sin\varphi = \left(1 - \frac{\Delta}{v}\cos\varphi_1\right)\sin\varphi_1\,.$$

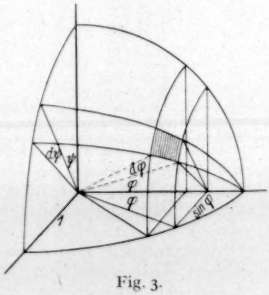


Fig. 3.

Bei Vernachlässigung der Komponente Δ findet man, daß die ins Auge gefaßten Elektronen ein sphärisches Viereck vom Inhalt $d\omega_1$ durcheilen, welches bei gleichbleibendem $d\psi$ durch den Winkel φ_1 bestimmt ist. Es gilt

$$d\omega_1 = \sin\varphi_1 d\varphi_1 d\psi\,.$$

Das Verhältnis q der Strahlungsdichte der Elektronen bei Berücksichtigung von Δ zu dem ohne dessen Berücksichtigung ist gleich dem reziproken Verhältnis q der zugehörigen Flächeninhalte:

$$q = \frac{d\omega_1}{d\omega} = 1 + 2\frac{\Delta}{v}\cos\varphi\,, \qquad (4)$$

wobei an Stelle von φ_1 der hiervon wenig verschiedene Winkel φ gesetzt ist.

Nun soll die Zahl der beim Kristallphotoeffekt durch eine Fläche, welche senkrecht zur Richtung $\mathfrak{E}$ des Lichtstrahles liegt, hindurchgestrahlten Elektronen berechnet werden. Diese Fläche gehe durch den Punkt O in Fig. 4 und habe von der Begrenzungsfläche des Kristalls, auf welche

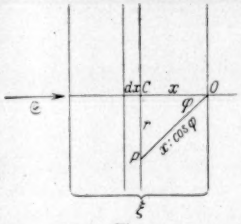


Fig. 4.

das Licht senkrecht auffalle, den Abstand ξ. Zunächst werde die Ausstrahlung eines Kreisringes der gezeichneten Schicht von der Dicke dx bestimmt. Die genannten Flächen mögen unendliche Ausdehnung besitzen. Ein den Punkt P umschließendes Volumenelement dv entsendet in der Richtung PO in den Raumwinkel $d\omega$ eine Anzahl von

$$\frac{3}{8\pi}\alpha n\,dv\cdot\sin^2\varphi\cdot\left(1+2\,\frac{\Delta}{v}\cos\varphi\right)d\omega$$

Elektronen. O liege in einem Element df der betrachteten Fläche. Dessen Projektion auf eine senkrecht zu PO gelegene Ebene beträgt $\cos\varphi\,df$. Die Projektion wird von P aus unter dem Raumwinkel $\dfrac{\cos^3\varphi}{x^2}\,df$ gesehen. Diesen Ausdruck setzen wir an Stelle von $d\omega$, um die durch df fliegenden Elektronen zu finden. Da nur deren in die Richtung $\mathfrak{E}$ fallende Bewegungskomponente in Betracht kommt, ist noch mit $\cos\varphi$ zu multiplizieren. Somit liefert das Volumenelement dv den Elektronenstrom pro Flächeneinheit (es ist $df=1$ zu setzen):

$$\frac{3}{8\pi}\alpha n\sin^2\varphi\cos^4\varphi\,\frac{1}{x^2}\cdot\left(1+2\,\frac{\Delta}{v}\cos\varphi\right)e^{-\frac{\varkappa x}{\cos\varphi}}\,dv,$$

wobei angenommen ist, daß die Elektronen nach dem Exponentialgesetz absorbiert werden.

Ein Ring um C mit dem Radius r und der Breite dr erzeugt in O den Strom

$$dN_\varphi^{(l)}=\frac{3}{4}\alpha n\sin^3\varphi\cos\varphi\cdot\left(1+2\,\frac{\Delta}{v}\cos\varphi\right)e^{-\frac{\varkappa x}{\cos\varphi}}\,d\varphi\,dx.$$

Hierin ist zu setzen:

$$n=n\cdot e^{-\alpha(\xi-x)}\quad\text{(für Punkte links von }O\text{)}.$$

Wir integrieren nach x von O bis ∞, indem wegen des großen Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ (Zahlenwerte siehe unten) nur Schichten, die sehr nahe bei O liegen, merklich wirksam sind:

$$N_\varphi^{(l)}=\frac{3}{4}\alpha n_0\cdot\sin^3\varphi\cos\varphi\left(1+2\,\frac{\Delta}{v}\cos\varphi\right)e^{-\alpha\xi}\,d\varphi\cdot\int_0^\infty e^{-\left(\frac{\varkappa}{\cos\varphi}-\alpha\right)x}\,dx.$$

Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß $\dfrac{\Delta}{v}$ und $\dfrac{\alpha}{\varkappa}$ klein gegen 1 sind, findet man:

$$N_\varphi^{(l)}=\frac{3}{4}\cdot\frac{\alpha}{\varkappa}\,n_0\sin^3\varphi\cos^2\varphi\,e^{-\alpha\xi}\cdot\left(1+2\,\frac{\Delta}{v}\cos\varphi+\frac{\alpha}{\varkappa}\cos\varphi\right)d\varphi.$$

Die von rechts kommende Elektronenströmung $N_\varphi^{(r)}$ erhält man, indem man berücksichtigt, daß jetzt

$$n=n_0\cdot e^{-\alpha(\xi+x)}\quad\text{(für Punkte rechts von }O\text{)}$$

ist, und in (4) das 2. Glied negatives Vorzeichen annimmt. Es ergibt sich

$$N_\varphi^{(r)}=\frac{3}{4}\,\frac{\alpha}{\varkappa}\,n_0\cdot\sin^3\varphi\cos^2\varphi\cdot e^{-\alpha\xi}\left(1-2\,\frac{\Delta}{v}\cos\varphi-\frac{\alpha}{\varkappa}\cos\varphi\right)\cdot d\varphi.$$

Die zum Winkel φ gehörige Gesamtströmung ist:

$$N_\varphi=N_\varphi^{(l)}-N_\varphi^{(r)}=\frac{3}{2}\,\frac{\alpha}{\varkappa}\,n_0\sin^3\varphi\cos^3\varphi\,e^{-\alpha\xi}\cdot\left(2\,\frac{\Delta}{v}+\frac{\alpha}{\varkappa}\right)d\varphi.\qquad(5)$$

Schließlich liefert Integration nach φ von O bis $\dfrac{\pi}{2}$:

$$N=\frac{1}{8}\cdot\frac{\alpha}{\varkappa}\cdot n_0e^{-\alpha\xi}\left(2\,\frac{\Delta}{v}+\frac{\alpha}{\varkappa}\right).\qquad(6)$$

Wir nehmen an, daß der Punkt O so nahe an der linken Begrenzungsfläche des Kristalls liegt, daß wir $e^{-\alpha\xi}=1$ setzen können. Dann beträgt der Strom (bei Bewegung negativer Ladung in Richtung von $\mathfrak{E}$ positiv gerechnet):

$$\sigma=\frac{1}{24}\cdot10^{-9}\,\frac{\alpha}{\varkappa}\,n_0\cdot\left(2\,\frac{\Delta}{v}+\frac{\alpha}{\varkappa}\right)\cdot\varepsilon,\qquad(7)$$

wobei ε die elektrische Einheitsladung in elst.

Einh. bedeutet. Diese Formel läßt deutlich erkennen, daß für die Erzeugung des Kristallphotoeffekts die zwei obenerwähnten Ursachen in Betracht kommen: erstens der den Elektronen mitgegebene Impuls in Richtung der Lichtstrahlung (1. Glied in der Klammer), zweitens die infolge der Lichtabsorption in den aufeinanderfolgenden Schichten des Kristalls verschieden starke Elektronenemission (Auftreten des Lichtabsorptionskoeffizienten α im 2. Gliede der Klammer). Zur Anwendung auf praktische Fälle bringen wir die letzte Gleichung auf die Form:

$$\sigma = 3{,}03 \cdot 10^{6} \cdot \frac{\alpha}{\varkappa} \cdot \frac{S}{\nu}\left(0{,}49 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{\nu}{v} + \frac{\alpha}{\varkappa}\right) \frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}. \quad (8)$$

In diese Formel sollen Werte eingesetzt werden, welche bei den Messungen Dembers gelten. Als wirksame Wellenlänge des Lichtes ist 630 $m\mu$ anzunehmen, also $\nu = 4{,}76 \cdot 10^{14}$ sec^{-1}. Zur Berechnung der Elektronengeschwindigkeit v muß man die Ablösearbeit kennen. Diese beträgt ca. 0,3 Volt[1]). Es ergibt sich $v = 7{,}64 \cdot 10^{7}$ cm sec^{-1}. Den Wert des Lichtabsorptionskoeffizienten α von Cu_2O kann man der Fig. 7 auf S. 841 einer Veröffentlichung von Schottky[2]) entnehmen. Wir setzen $\alpha = 200$ cm^{-1}. Der Elektronenabsorptionskoeffizient $\varkappa$ ist durch den reziproken Wert des von den Elektronen durchschnittlich in der Emissionsrichtung zurückgelegten Weges gegeben und ist wohl von der Größenordnung 10^{4} cm^{-1}[3]).

Wir wollen jetzt die Messungen in Betracht ziehen, welche Dember in der zweiten der zitierten Arbeiten graphisch wiedergibt. Der Strom ist der Beleuchtung proportional. 40500 Lux liefern einen Strom von etwa $3 \cdot 10^{-8}$ Ampere. Wir haben es hierbei mit einer Lichtstrahlung von $3{,}8 \cdot 10^{7}$ erg/cm^2 · sec zu tun. Von ihr wurden etwa 2 Proz. für den Kristallphotoeffekt ausgenutzt[4]), so daß $S = 7{,}6 \cdot 10^{5}$ zu setzen ist. Es ergibt sich

$$\sigma = 9{,}7 \cdot 10^{-5} \cdot (0{,}003 + 0{,}020)\ \text{Amp./cm}^2.$$

Bei der Erzeugung des Effektes kommt somit bei den angenommenen Konstanten usw. der den Elektronen übertragene Impuls nur wenig gegenüber der erwähnten zweiten Wirkung zur Geltung. Die bei den Versuchen Dembers in Rechnung zu setzende Kristallfläche beträgt etwa 0,4 cm^2. Demnach ist der berechnete Strom $9 \cdot 10^{-7}$ Ampere, also das 30fache des beobachteten. Im Hinblick darauf, daß nur eine dünne Schicht des Kristalls infolge der starken Lichtabsorption wirksam ist und weiterhin dessen großer Widerstand überwunden werden muß (Halbleiter) und daß wohl Ladungen auftreten, die dem Strom entgegenwirken, erscheint es nicht unmöglich, daß die hier dargebotene Vorstellung eine Erklärung des Kristallphotoeffekts bilden kann. Übrigens beruhen die benutzten Zahlwerte auf ziemlich groben Schätzungen. Zur Prüfung der abgeleiteten Formel müßten die in Betracht kommenden Konstanten an dem untersuchten Kristall gemessen werden, ferner müßte eine Kristallplatte verwendet werden, die so dünn ist, daß in ihr von der wirksamen Strahlung nur ein mäßiger Prozentsatz absorbiert wird. Erforderlich wäre auch die Möglichkeit einer möglichst verlustfreien Stromentnahme. Vielleicht ist für quantitative Untersuchungen die von Dember ebenfalls angewandte elektrostatische Methode besser geeignet, doch scheint deren theoretische Behandlung größeren Schwierigkeiten zu begegnen. Hiermit hat sich Verfasser nicht eingehender befaßt.

Zusammenfassung. Es werden Rechnungen zur theoretischen Erklärung des von H. Dember entdeckten Kristallphotoeffekts vorgenommen. Dieser wird auf zwei Ursachen zurückgeführt: 1. In Richtung des wirksamen Lichtes findet eine etwas bevorzugte Photoelektronenemission statt. 2. Infolge der starken Lichtabsorption des Kupritkristalls werden vor einer senkrecht durchstrahlten Ebene in ihm mehr Elektronen ausgesandt, als hinter ihr, so daß durch sie mehr Elektronen in Strahlrichtung wandern als in der entgegengesetzten Richtung. Diese zweite Wirkung überwiegt bei den angenommenen Zahlenwerten erheblich die erstgenannte.

Ich gestatte mir, Herrn Prof. Dr. Dember für das der vorliegenden Untersuchung entgegengebrachte Interesse, insbesondere auch für die liebenswürdige Angabe von Versuchsdaten meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Anmerkung bei der Korrektur. Das hier benutzte, eingangs erwähnte Kosinusquadratgesetz von G. Wentzel ist in einer soeben erschienenen Arbeit[1]) für Elektronen experimentell bestätigt worden, die vom optischen Grundniveau eines wasserstoffähnlichen Atoms durch polarisiertes ultraviolettes Licht ausgelöst werden.

Dresden, im Juli 1932.

(Eingegangen 15. Juli 1932.)

1) B. Gudden, Physik. Zeitschr. **32**, 825, 1931 (siehe speziell S. 832 oben).
2) W. Schottky, Physik. Zeitschr. **32**, 833, 1931.
3) W. Schottky l. c. letzte Seite.
4) Nach Messungen von Herrn Dr. G. Barth, dem ich für die freundliche Überlassung seiner Ergebnisse bestens danke.

1) A. Kraus, Ann. der Phys. (5), **14**, 103, 1932.

Untersuchung der Emission von Gläsern der Zusammensetzung $B_2O_3 + Na_2O$.

Von Heinrich Bölling.

§ 1. Einleitung[1]).

Wie G. C. Schmidt[2]) nachgewiesen, emittieren Salze dasjenige Ion, welches bei der betreffenden Temperatur wandert, also in den meisten Fällen nur das positive Ion. Vergleicht man nun bei verschiedenen Salzen die Temperaturen, bei denen die Emission beginnt, so zeigt sich, daß diejenigen Salze, welche bei niederen Temperaturen eine große Leitfähigkeit haben, bei verhältnismäßig niederer Temperatur emittieren. Die Halogensalze des Silbers und Thalliums[3]) z. B. haben bei 250° C eine spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ von der Größenordnung 10^{-4} Ohm^{-1} cm^{-1}, sie emittieren bei verhältnismäßig niederer Temperatur[4]) (von rund 250° C). Bei den Halogensalzen des *Na*, *K*, *Cs* usw. ist $\varkappa$ von der Größenordnung 10^{-4} Ohm^{-1} cm^{-1} bei ungefähr 700° C. Dementsprechend müssen diese Salze bedeutend höher erhitzt werden, ehe sie Ionen in meßbarer Menge aussenden[5]). Noch höher muß die Temperatur bei den Sulfaten gesteigert werden (K_2SO_4: $\varkappa = 3{,}1 \cdot 10^{-6}$ bei 555°, $MgSO_4$: $\varkappa = 1 \cdot 10^{-6}$ bei 846° C).

Der Vergleich der Leit- und Emissionsfähigkeit zeigt somit, daß das Aussenden der Ionen mit der gebräuchlichen Apparatur beginnt, wenn die Leitfähigkeit von der Größenordnung 10^{-4} Ohm^{-1} cm^{-1} ist. Ebenso wie die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur stark wächst, ist dies auch bei der Emission der Fall[6]).

Ob der Parallelismus zwischen Leit- und Emissionsfähigkeit auch quantitativ gilt, läßt sich vorläufig nicht entscheiden, denn die Emission hängt in stärkstem Maße von Verunreinigungen bzw. Lockerstellen auf der Oberfläche ab. Hierbei ist das Vorhandensein von Wasser in der Oberfläche von maßgebendem Einfluß[7]); bei der Leitfähigkeit ist dies lange nicht in dem Maße der Fall. Indem das Wasser aus der Oberfläche verdampft, nimmt die Anzahl der Lockerstellen und damit die Emissionsfähigkeit sehr schnell ab. Man beobachtet daher meistens zu Beginn der Versuche eine sehr starke Emission, die in einigen Minuten bis auf Null sinken kann. Um die Leitfähigkeit mit der Emission zu vergleichen, müßte man somit alle Fremdkörper aus dem Salze entfernen. Dies ist aber nicht möglich. Denn schon während des Einbringens des Salzes in das Untersuchungsgefäß schlägt sich Feuchtigkeit, die Lockerstellen bildet, auf der Oberfläche nieder. Und wenn einige Ionen ausgesandt sind, ist die Oberfläche an Ionen verarmt[1]) und der zurückgebliebene Salzrest bildet auch wieder eine Lockerstelle.

Der Satz, daß Leit- und Emissionsfähigkeit ähnlich verlaufen, kann uns daher vorläufig nur einen Fingerzeig geben, ob ein Salz bei der betreffenden Temperatur emittiert oder nicht.

Von Kahra[2]) ist nachgewiesen, daß Gläser bis zu beträchtlich hohen Temperaturen nur positive Ionen aussenden. Die Ströme sind verhältnismäßig stark, z. B. bei Supremaxglas $6{,}4 \cdot 10^{-9}$ Amp. bei 900° C. Bei noch höheren Temperaturen konnte die Stromstärke sogar bis auf 10^{-7} Amp. gesteigert werden. Es trat dann aber schon eine negative Emission auf.

Gläser sind in letzter Zeit bei hohen Temperaturen von Murawkin[3]) untersucht worden. Ich komme später auf diese Arbeit zurück. Schtschukarew und Müller[4]) haben vor kurzem die Leitfähigkeit von Gläsern des Systems $B_2O_3 + Na_2O$ gemessen mit einem Natriumgehalt von $< 0{,}01$ Proz. bis 32 Proz. Na_2O. Sie fanden ein starkes Ansteigen des Äquivalentleitvermögens mit steigendem Natriumgehalt, bei 250° C z. B. von 10^{-10} Ohm^{-1} cm^{-1} bis 10^{-4} Ohm^{-1} cm^{-1}. Bei anderen Temperaturen verliefen die Kurven ähnlich.

Nach dem Vorhergehenden war zu erwarten, daß diese Gläser auch emittieren würden. Auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. G. C. Schmidt habe ich diese Substanzen daraufhin untersucht.

§ 2. Herstellung der Gläser.

Als Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Gläser wurden verwendet: Acidum boricum purum fusum pro analysi (anhydricum) und Natriumkarbonat (purissimum), beide von Merck.

Die Schmelze wurde ausgeführt in einem Graphittiegel, bezogen von Hugershoff in Leipzig (Typ Weta F: Höhe 3,6 cm, oberer Durchmesser 4,1 cm, Volumen 36 cm^3).

1) Die vorliegende Abhandlung enthält den wesentlichen Inhalt meiner von der philosophischen und naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität zu Münster angenommenen Dissertation.

2) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **75**, 360, 1924.

3) Die Leitfähigkeitswerte sind entnommen dem Handbuch der Phys. **13**, 270, 1928. Vgl. auch ferner Landolt-Börnsteins Tabellen.

4) Vgl. G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **75**, 344, 1924.

5) Vgl. G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **80**, 597, 1926.

6) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **41**, 705, 1913; A. E. Garrett, Phil. Mag. **20**, 573, 1910.

7) O. Birkenberg, Ann. d. Phys. **1**, 157, 1929.

1) M. Zentgraf, Ann. d. Phys. **2**, 313, 1929.

2) J. Kahra, Ann. d. Phys. **1**, 147, 1929.

3) H. Murawkin, Ann. d. Phys. **8**, 203 u. 353, 1931.

4) S. A. Schtschukarew und R. L. Müller, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **150**, 439, 1930.

Zum Schmelzen wurde ein von der Porzellanmanufaktur Berlin nach Simon-Müller[1]) hergestellter Tiegelofen benutzt. Die Substanz wurde 36–40 Stunden auf 800° C im Ofen gehalten, um die Homogenität der Schmelze weitmöglichst zu sichern. Dann wurde das Glasröhrchen gezogen (Fig. 1).

Durch zwei Messingröhren R_1 und R_2 (Länge 22 cm, innerer Durchmesser 2 mm, äußerer Durchmesser 4 mm), die mit Holzhandhaben H_1 und H_2 versehen waren, führte ich einen Kupferdraht D_1 vom Durchmesser 0,5 mm, an dessen rechtes Ende durch einfaches Umbiegen beider Drähte ein Kupferdraht D_2 von 0,2 mm Durchmesser befestigt wurde. Links war der Draht D_1 durch Umwickeln um das Rohr R_1 festgemacht, so daß also bei einem Auseinanderziehen der beiden Röhren nur R_2 über den 0,2 mm dicken Draht nach rechts geführt werden konnte.

Der Prozeß des Glasziehens selbst ging auf die Weise vor sich, daß ich die Enden der Röhren R_1 und R_2 im Abstande von $^1/_2$ cm bis 1 cm in die zähflüssige Substanz einführte (Lagerung der

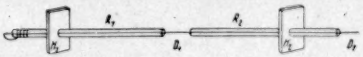


Fig. 1.

Drähte wie in der Figur) und eine Weile darin beließ, bis die Messingröhren die Temperatur der Flüssigkeit angenommen hatten. Das war daran zu erkennen, daß die Oberfläche wieder vollkommen eben wurde. Dann nahm ich schnell die Röhren aus dem Tiegel und zog sie auseinander. Dadurch wurde die zähflüssige Substanz, die sich an den Enden der Röhren und auf dem Kupferdrahte zwischen ihnen befand, zunächst über das Ende des 0,5 mm dicken Drahtes D_1 und dann über den Draht D_2 vom Durchmesser 0,2 mm gezogen. D_1 wurde dicker gewählt, weil es sich zeigte, daß der dünne Draht beim Beginn des Auseinanderziehens leicht riß. Außerdem haftete das zähflüssige Glas hieran besser. Nach der Abkühlung wurde das Glas vom Kupferdraht abgezogen. Diese Glasröhrchen, die also mit Hilfe von 0,2 mm dickem Kupferdraht hergestellt waren und deren äußerer Durchmesser 0,5–0,6 mm betrug, konnten leicht auf Platindraht von 0,1 mm Durchmesser aufgezogen werden.

Die Benutzung des Graphittiegels und die Einführung der Messingröhren rufen sicher eine Verunreinigung der Substanz hervor. Diese ist aber so klein, daß wir sie vernachlässigen können, wie Gehlhoff und Thomas[2]) nachgewiesen haben.

1) A. Simon und G. Müller, Zeitschr. f. angew. Chem. **39**, 1377, 1926.

2) G. Gehlhoff und M. Thomas, Zeitschr. f. techn. Phys. **6**, 544, 1925.

Für die Angabe der Zusammensetzung der Gläser wurden die Werte der Synthese angenommen. Der Natriumgehalt der untersuchten Gläser betrug:

2 Proz., 5 Proz., 10 Proz., 20 Proz., 30 Proz. der Borsäure

oder umgerechnet:

1,96 Proz., 4,76 Proz., 9,1 Proz., 16,7 Proz., 23 Proz. der Gesamtmenge.

§ 3. Versuchsanordnung.

Zur Messung der Emission wurde die Apparatur von Kahra[1]) mit einigen Änderungen benutzt (Fig. 2).

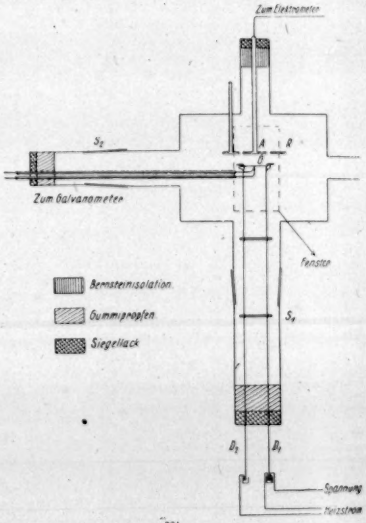


Fig. 2.

Als Ionisationskammer diente eine Messingzelle (Höhe: 10 cm, Durchmesser: 14 cm), die mit zwei gegenüberliegenden Fenstern versehen war. Die kreisrunde Auffangplatte A (Durchmesser 2 cm) war mit einem 1,5 cm breiten zur Erde abgeleiteten Schutzring R umgeben. Der Auffangelektrode gegenüber befand sich in einem Abstande von 1 cm das zu untersuchende Glasröhrchen G. Dieses konnte bei jeder neuen Untersuchung mit Hilfe eines Schliffes S_1 eingeführt werden. An die Stromzuführungen, zwei Kupferdrähte D_1 und D_2 vom Durchmesser 2 mm, waren zwei rechtwinklig umgebogene Kupfer-

1) Kahra, a. a. O.

bleche aufgenietet (Fig. 3). Der umgebogene, also der Elektrode parallele Teil, verhindert, daß beim Erhitzen des an den Enden des Glases freiliegenden Platindrahtes fremde Träger an die Auffangplatte gelangen. Die Kupferbleche hatten kurz unterhalb des Knickes je ein kleines Loch, durch welches das auf Platindraht von 0,1 mm Dicke gezogene Glasrohr genau schließend hindurchgeführt werden konnte. Der Platindraht wurde umgebogen und an die Lasche angelötet. Der Abstand der Schutzbleche voneinander und somit die Länge des Röhrchens, soweit es auf die Untersuchung Einfluß hatte, betrug 2 cm. Beim Versuche wurden dann die Enden des Kupferdrahtes an eine Batterie angeschlossen und der Platindraht so zum Glühen gebracht.

Heizbatterie, Widerstände und Stromzuführungen, ebenso wie das Siemenssche Spiegel-Volt- und Spiegel-Amperemeter, die zur dauernden Kontrolle der Konstanz der Spannung und der Stromstärke während einer Versuchsreihe eingeschaltet wurden, waren durch Porzellan gut isoliert.

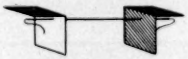


Fig. 3.

Der zur Heizung benutzte Platindraht wurde vorher in Salpetersäure und in destilliertem Wasser ausgekocht und ausgeglüht, was genügt[1]), um Verunreinigungen zu vermeiden, die beim Versuch irgendwelchen störenden Einfluß auf das umgebende Glas haben könnten. Die Benutzung eines Platindrahtes ist darum besonders vorteilhaft, weil sich Drähte über sehr große Längen mit solcher Genauigkeit herstellen lassen, daß keine Ungleichmäßigkeiten in der Dicke vorkommen, so daß also die Temperatur längs des Drahtes konstant ist[2]).

Die Spannung der Heizbatterie wurde so niedrig und der Platindraht so kurz wie möglich gewählt, um das Potentialgefälle auf dem Heizdraht zu verringern. Die beschleunigende Spannung von 90 Volt wurde einer Trockenbatterie entnommen.

Zur Feststellung der Temperatur des Glases diente ein Thermoelement aus *Pt/Pt-Rh* von 0,1 mm Durchmesser, das mit Hilfe des Schliffes S_2 eingeführt wurde. Zum Ablesen der Temperatur während des Versuches wurde der Schliff soweit gedreht, bis das am Ende rechtwinklig umgebogene gut federnde Thermoelement an dem Glase lag. Nach der Ablesung wurde es um 180° gedreht, so daß es also nicht mit erwärmt wurde und von ihm keine Ionen oder Elektronen an die Elektrode gelangen konnten. Zur Vermeidung elektrostatischer Einflüsse wurde es ferner während jeden Versuches geerdet.

Die Auffangplatte *A* hatte eine durch Bernstein isolierte Zuführung nach außen. Sie war über elektrostatisch geschützte Zuleitungen und einen Erdungsschlüssel mit dem einen Quadrantenpaar eines Dolezelakschen Elektrometers bzw. eines Siemens-Galvanometers verbunden.

Der Ionisationsraum stand in Verbindung mit einer etwas P_2O_5 enthaltenden Fünfliterflasche, die als Ausgleichsvakuum diente, sowie mit einem Mac Leod.

§ 4. Die Versuche.

Was den Gang der Versuche anbelangt, verweise ich auf die Arbeit von Kahra[3]). Ich erwähne noch, daß das Glas nur mit der Pinzette berührt wurde und die Apparatur nach dem Einsetzen des Glases, um sie gründlich zu trocknen, mindestens 12 Stunden evakuiert stehenblieb, bevor mit einer Beobachtungsreihe begonnen wurde. Bei den Vorversuchen ergab sich, daß die Temperatur des Glases nach 20–25 Min. konstant war. Darum wurde mit einer Beobachtungsreihe erst nach ungefähr 30 Min. begonnen.

Die Versuche sind bei einer angelegten Spannung von 90 Volt durchgeführt worden. Im nachfolgenden bedeutet *t* die Temperatur in Celsiusgraden, *Z* die Zeit in Minuten und *i* die Stromstärke. Alle angegebenen Kurven sind im gleichen Maßstabe aufgetragen, d. h. die Zeit in Minuten und die Stromstärke in 10^{-15} Amp.

Die Gläser gaben bei den angegebenen Temperaturen nur positive Ionen ab. Negative Emission wurde manchmal bei höheren Temperaturen gefunden. Eine nähere Untersuchung ergab meistens, daß der Platindraht dann freilag und also Elektronen von dem erhitzten Draht zur Elektrode gelangten.

Ferner wurden bei höheren Temperaturen Kurven festgestellt, die von der üblichen Form abwichen (Fig. 4). Dies beruht darauf, daß das

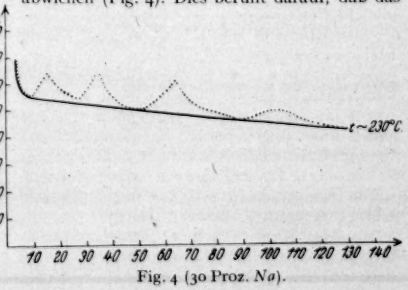


Fig. 4 (30 Proz. *Na*).

1) s. M. Zentgraf, Ann. d. Phys. (5) **2**, 317, 1929.
2) Handbuch der Experimentalphysik **13**, 2, 286.
3) J. Kahra, a. a. O.

Glas bei erhöhter Temperatur allmählich weich wird und so seine Oberfläche vergrößert, womit eine Zunahme der Emission verbunden ist. Im folgenden führe ich derartige Kurven nicht mit an.

Für die durch die folgenden Figuren dargestellten Versuche benutzte ich aus Gründen, die sich unten ergeben werden, nur solche Gläser, die sofort nach dem Ziehen in das Untersuchungsgefäß gebracht waren. Weil bei allen Proben die Ergebnisse qualitativ identisch waren, teile ich von den vielen Beobachtungsreihen nur einige mit.

A. Gläser mit verschiedenem Prozentgehalt.

Die mit einer Probe von 2 Proz. Natrium aufgenommenen Reihen gibt Fig. 5 wieder. Aus der Figur geht hervor:

1. In allen Fällen nimmt die Emission mit der Zeit ab, und zwar anfangs schnell, nachher wird sie annähernd konstant.
2. Wenn man die Emission bei einer bestimmten Temperatur festgestellt hat und erhitzt auf höhere Temperatur, so erhält man beim Zurückgehen auf die ursprüngliche Temperatur eine kleinere Emission.
3. Diese Abnahme ist um so größer, je höher man das Glas erhitzt hat.

Bei tieferen Temperaturen erhält man in einigen Fällen, wenn man das Glas bei einer bestimmten Temperatur untersucht hat, darauf zu höherer Temperatur übergeht und schließlich zur ursprünglichen zurückkehrt, eine etwas stärkere Emission als vorher. Diese Tatsache wurde nur nach einer vorhergehenden Unterbrechung, also nach einer Erholungszeit, festgestellt. Die Zunahme der Emission bei niedriger Temperatur ist, wenn sie überhaupt stattfindet, so klein, daß sie vernachlässigt werden darf.

Diese Feststellung führte dazu, genauere Versuche über die Abnahme und Zunahme durchzuführen. Das Ergebnis eines solchen Versuches, der mit einer 30-Proz.-Probe gemacht wurde, gibt die Fig. 6 wieder.

Der Übersicht wegen sind nur die für die höchste Temperatur gefundenen Reihen eingezeichnet; die Kurven für die darunter liegenden Temperaturen verhielten sich ebenso. Zunächst wurde bei Steigerung der Temperatur eine Anzahl Kurven aufgenommen, deren letzte Kurve 1 bei 228° C wiedergibt. Unmittelbar darauf wurde in derselben Reihenfolge wie vorher bei denselben Temperaturen nochmals dieselbe Anzahl Kurven festgestellt. Kurve 2 bei 231° C ist die letzte von ihnen. Nach 13 Stunden Unterbrechung ergab sich Kurve 3 bei 231° C und nach weiteren 15 Stunden Unterbrechung Kurve 4 bei 226° C, die wiederum nur die letzte der in der vorgegebenen Reihenfolge gefundenen Kurven darstellen.

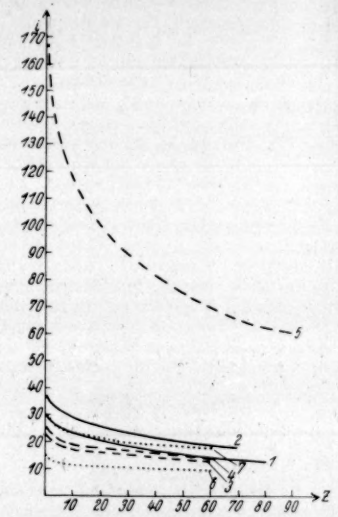


Fig. 5 (2 Proz. *Na*).

Die Reihen wurden in der angegebenen Reihenfolge aufgenommen. Der besseren Übersicht wegen sind einige Kurven bei niederer Temperatur fortgelassen.

	Nach 18 Stunden Pause	Nach 34 Stunden Pause
1. ..... 183° C	3. ..... 182° C	6. ..... 182° C
2. ..... 191° C	4. ..... 198° C	7. ..... 226° C
	5. ..... 223° C	

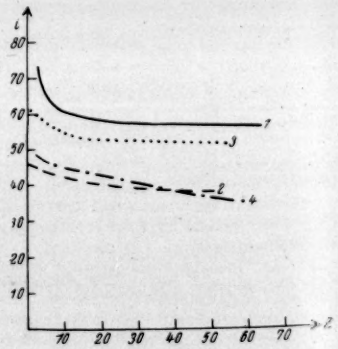


Fig. 6 (30 Proz. *Na*).

Vergleichen wir die Kurven 1 und 2, so können wir zunächst einmal eine Abnahme der Emission feststellen. Der Vergleich der Kurven 2 und 3 zeigt, daß bei genügend langer Unterbrechung die Emission stärker wird, d. h.: das Glas erholt sich. Wie sich nun beide Vorgänge zueinander verhalten, können wir bei Gegenüberstellung von 1 und 3 sehen. Trotz der vorhergehenden Erholung ist die Ausgangskurve 1 nicht erreicht. Es tritt also trotz einer gewissen Erholung eine dauernde Abnahme ein. Diese fortdauernde Abnahme wird noch durch Hinzunahme von Kurve 4 verdeutlicht. Das letzte Ergebnis stimmt auch mit dem Ergebnis der Fig. 5 überein.

Im übrigen verhielten sich alle untersuchten Gläser ähnlich. Es genügt daher, wenn wir die Ergebnisse mitteilen:

1. Der Emissionspunkt, d. h. der Punkt, bei dem die Emission meßbar wird, liegt für alle untersuchten Proben bei rund 160° C. Bei einer Temperatur von rund 235° C beginnen die Kurven unregelmäßig zu werden.
2. Die Emission nimmt mit der Zeit zunächst ab und wird nachher annähernd konstant.
3. Je höher die Temperatur, desto stärker die Emission.
4. Die Abnahme ist um so größer, je höher man das Glas erhitzt hat.
5. Nach einer genügend langen Unterbrechung findet man eine Erholung des Glases.
6. Die Stromstärke liegt für alle Gläser bei einer Länge der Röhren von 2 cm und 0,5 bis 0,6 mm Durchmesser für die unter 1. angegebenen Temperaturgrenzen in der Größenordnung von 10^{-14} Amp.
7. Bei gleichen Temperaturen ist die Stromstärke am größten bei dem 30-Proz.-Glas. Sie ist etwa dreimal größer als die des 2-Proz.-Glases.

B. Einfluß des Wasserdampfes und der Luftfeuchtigkeit.

Wir haben bisher gefunden, daß die Emissionskurven zunächst mit der Zeit abnehmen und später annähernd konstant werden. Es gilt nun aufzuklären, wodurch dieser Kurvenverlauf bedingt ist. Da Borsäuregläser sich sehr schnell in Wasser lösen, wurde der Einfluß der Feuchtigkeit untersucht (vgl. Fig. 7).

In ihr sind wieder der besseren Übersicht wegen die Kurven von niedriger Temperatur fortgelassen. Bei der ersten Untersuchung des frisch gezogenen Glases wurden gefunden die Kurven 1 bei 201° C, 2 bei 228° C. Dann wurde ungetrocknete Luft eingelassen und nach 5 Stunden wieder ausgepumpt. 16 Stunden nach Schluß der letzten Reihe begann die neue Untersuchung. Sie ergab die Kurven 3 bei 201° C, 4 bei 228° C. Nunmehr wurde das Glasröhrchen 3 Minuten in Wasserdampf gebracht. Nach einer Unterbrechung von 17 Stunden wurden aufgenommen die Reihen 5 bei 201° C, 6 bei 219° C.

Aus der Figur ersehen wir: Gewöhnliche, ungetrocknete Luft kann in einer Zeit von 5 Stunden nicht so auf das Glas wirken, daß sich die Emission wesentlich ändert. Kurze Zufuhr von Wasserdampf dagegen beeinflußt die Emission außerordentlich, sie ruft eine große Zunahme der Emission und einen starken Steilabfall hervor. Der Wasserdampf befindet sich nur auf der

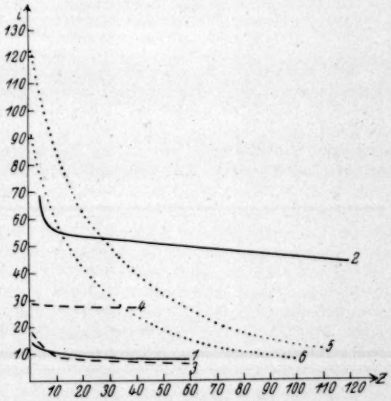


Fig. 7 (30 Proz. *Na*).

Oberfläche; infolgedessen sinkt die Emission hier schneller als sonst.

Nimmt man zu dieser Tatsache noch die Feststellung hinzu, daß die Kurven desto steiler werden, je länger sie lagern, dann können wir sagen:

> Der Abfall der Kurven erklärt sich daraus, daß die Borsäuregläser schnell Wasser anziehen, das auf der Oberfläche Lockerstellen hervorruft. Beim Erhitzen wird das Wasser ausgetrieben, und dementsprechend wird die Emission kleiner, je länger man erhitzt. Außerdem sind natürlich auch beim Ziehen des Glases Lockerstellen entstanden.

Erhitzt man bis auf genügend hohe Temperatur, so kann man auf diese Weise die Zahl der Lockerstellen verringern. Infolgedessen kann es vorkommen, daß eine bei dann noch erhöhter Temperatur aufgenommene Kurve tiefer liegt als eine Kurve, die sich bei niedrigerer Temperatur ergab.

Zusammenfassend können wir jetzt sagen: Für den Steilabfall der Emissionskurve ist allein die Feuchtigkeit verantwortlich.

Eine ähnliche Wirkung wie der Wasserdampf muß auch die Luftfeuchtigkeit auf die Gläser haben, wenn diese nur lange genug gelagert werden. So ergab auch schon die Untersuchung unter dem Mikroskop, daß die Oberfläche sich nach längerer Zeit verändert (vgl. Tabelle).

Probe	Lagerzeit	Oberfläche
30 Proz.	10 Tage	Oberfläche vollkommen glatt.
5 Proz.	$3^1/_3$ Monat	Glas hat an der Oberfläche in geringer Zahl Kristalle.
20 Proz.	$2^1/_2$ Monat	Kristalle in wesentlich größerer Zahl als bei der 5-Proz.-Probe.

Die Hauptversuche über die Änderung der Emission durch die Luftfeuchtigkeit wurden mit einem 30-Proz.-Glas ausgeführt, das 5 Wochen gelagert hatte. Zunächst wurden bei sehr vorsichtiger Untersuchung 160° C als Emissionspunkt gefunden. Der Emissionspunkt hat sich also nicht geändert. Bei tieferen Temperaturen sind die Kurven noch fast konstant und liegen in der früheren Größenordnung. Die Kurve bei 200° C dagegen hatte einen Steilabfall, der nach wenigen Minuten zu einem konstanten Wert von 10^{-10} Amp. führte. Die Kurve bei 207° C hatte ebenfalls einen Steilabfall, der nach 12 Minuten einen konstanten Wert ergab, diesmal in der Stärke von $4 \cdot 10^{-10}$ Amp. Damit haben wir also das Ergebnis:

Die Luftfeuchtigkeit wirkt nach genügend langer Zeit auf das Glas derart ein, daß die Emission erhöht wird.

Dieses Ergebnis stimmt mit dem von O. Birkenberg für Salze gefundenen überein.

C. Die Stromstärke.

Was die Stromstärke innerhalb der Temperaturgrenzen dieser Versuche angeht, können wir jetzt zusammenfassend sagen: sie liegt zwischen 10^{-15} und 10^{-14} Amp. und konnte durch Lagern bis zu 10^{-10} Amp. gesteigert werden.

Wie die Versuche ergeben haben, nimmt die Emission mit der Temperatur stark zu. Es fragte sich, ob sie sich nicht noch weiter steigern ließ durch Steigerung der Temperatur. Mit der bisher benutzten Versuchsanordnung konnte die Temperatur nicht mehr erhöht werden, weil sich die Größe der Oberfläche, die ja eine wesentliche Rolle spielt, änderte. Bei hoher Temperatur tropfte das Glas sogar vom Draht ab. Trotzdem konnte eine starke Zunahme festgestellt werden, die allerdings wegen der angegebenen Mängel nicht konstant war. Einmal gelang es, bei 370° C eine konstante Kurve der Größenordnung 10^{-10} Amp. aufzunehmen.

Für die weiteren Untersuchungen wurde nun die Versuchsanordnung geändert, und zwar wurde die Glasschmelze in einem Mörser fein zerrieben und in einem schwer schmelzbaren Glastiegel erhitzt. Für endgültige Versuche konnte ein Glastiegel natürlich höchstens unterhalb seines eigenen Emissionspunktes benutzt werden. Der Tiegel wurde zunächst mit einer Asbestschicht umgeben und dann mit einem 0,25 mm dicken Konstantandraht umwickelt, worauf wieder eine Schicht Asbest und eine Drahtwicklung folgte. Das Ganze wurde sorgfältig mit Asbest umgeben und zwischen die beiden Schutzbleche der vorher benutzten Anordnung geklemmt. Die Enden des Konstantandrahtes wurden durch die Löcher geführt und außen an die Bleche angelötet. Zur besseren Befestigung stopfte ich alle Lücken zwischen Tiegel und Blech mit Asbest aus und umwickelte Blech wie Tiegel dann gut und fest mit Asbestpapier und Asbestschnur. Der Tiegel hatte eine Höhe von 1,5 cm und in der Öffnung einen inneren Durchmesser von 0,7 cm.

Bei der Erhitzung ergab sich, daß die Glassubstanz aus dem Tiegel herausgedrückt wurde, gleichgültig, ob sie pulverisiert oder in einem Stück in den Tiegel gebracht wurde. Das ist wohl dadurch zu erklären, daß bei der Erwärmung Luft aus dem Tiegel aufsteigt, die aber nicht von der darüber befindlichen schon geschmolzenen, aber sehr zähflüssigen Masse hindurchgelassen wird. Daher hebt sich die Substanz und wird aus dem Tiegel herausgedrückt. Wenn sich die Luft dann auf irgendeinem Wege durch diese Schicht einen Ausweg gebahnt hat, fließt die Substanz nicht wieder in den Tiegel zurück.

Aus diesem Grunde war es ausgeschlossen, bei höheren Temperaturen Kurven aufzunehmen, denn konstante Oberfläche muß vorausgesetzt werden.

Vielleicht lassen sich starke Ströme erreichen mit der Versuchsanordnung von Murawkin (a. a. O.). Hierüber sind Versuche im Gange.

§ 5. Diskussion der Ergebnisse.

Die Emissionskurve der untersuchten Gläser ist die typische, welche bei allen reinen Salzen auftritt: Abnahme mit der Zeit. Diese erklärt sich, wie bereits erwähnt, aus der Abnahme der Lockerstellen. Die beobachtete Erholung läßt sich vielleicht auf die Diffusion von Wasserdampf oder anderen wirksamen Fremdstoffen aus dem Innern an die Oberfläche zurückführen oder auch auf eine Umwandlung des Glases (vgl. Kahra: a. a. O., S. 153).

Wie O. Birkenberg[1]) ausgeführt, hat man genau wie beim Durchgang des Stromes durch feste Elektrolyte auch bei der Emission zwei Vorgänge zu unterscheiden:

1. eine reversible, d. h. thermische Gitterauflockerung, die Zunahme der Emission bei Erhöhung der Temperatur bedingt.
2. eine irreversible Gitterauflockerung, die durch Lockerionen hervorgerufen ist. Diese allein ist für den zeitlichen Abfall der Emissionskurve verantwortlich.

Weiter hat Kahra[2]) die Tatsache, daß bei den von ihm untersuchten Gläsern nur positive Ionen emittiert werden, dadurch erklärt, daß analog der Elektrolyse das Silizium-Sauerstoff-Ion unbeweglich ist und daher nicht ausgesandt wird. Bei den $B_2O_3 + Na_2O$-Gläsern liegen die Verhältnisse analog. Wie Schtschukarew und Müller[3]) nachgewiesen, wandern auch hier nur die *Na*-Ionen. Der komplexe Rest ist wegen seiner Größe unbeweglich und wird daher auch nicht emittiert. Dieses entspricht dem von G. C. Schmidt aufgestellten Satz III[4]):

„Diejenigen Salze, bei denen nur die positiven bzw. die negativen Ionen wandern, senden ausschließlich bei dieser Temperatur positive bzw. negative Ionen aus. Überwiegt bei der Elektrolyse die Wanderungsgeschwindigkeit des einen Ions, so werden überwiegend die schneller wandernden Ionen bei dieser Temperatur emittiert."

Wie schon in der Einleitung ausgeführt, kann ein genauer Parallelismus zwischen Leit- und Emissionsfähigkeit nicht bestehen. Denn die Leitfähigkeit hängt im wesentlichen von der Anzahl und Beweglichkeit der im Innern des Glases vorhandenen Ionen ab; dagegen ist die Emissionsfähigkeit ein Oberflächeneffekt und wird im höchsten Maße von den Lockerstellen beeinflußt. Spuren Feuchtigkeit auf der Oberfläche der $B_2O_2 + Na_2O$-Gläser steigern die Emission enorm, die Leitfähigkeit dagegen unbedeutend. Eine Erhöhung des *Na*-Gehaltes bedingt eine Zunahme der Emission, aber die Zunahme der Leitfähigkeit ist im gleichen Falle viel größer.

Bei den Untersuchungen von Murawkin[5]) „erstreckte sich der Temperaturbereich von $900° K$–$1600° K$"[2]), wobei kaum unter $1000° K$ heruntergegangen wurde. Wir können somit als Temperaturgrenzen ansetzen: 1000° K–1600° K, das heißt also rund 730° C–1330° C. Innerhalb dieser Grenzen findet Murawkin die Emissionsreihe:

$$Na,\ K,\ Mg,\ Ca,\ Si \rightleftarrows O$$

„bei der das vorangehende Element ein größeres Emissionsvermögen hat als das nachfolgende." Er schreibt weiter: „Aus Relativitätsmessungen von Heydweiller und Kopfermann[1]) läßt sich für 620° K–720° K (also rund 350° C–450° C)[2]) eine andere Reihe für die elektrolytische Beweglichkeit aufstellen:

$$Ag > Pb > Na = Fe > Sn > K > Ca."$$

Murawkin schließt hieraus: „Der Vergleich ergibt:

1. Von den elektrolytisch wandernden Ionen werden nur bestimmte emittiert, vorzugsweise Alkalien und Erdalkalien. – Keine Parallelität zur Elektrolyse. –
2. Die Reihenfolge der emittierten Stoffe ist dieselbe, d. h. das Emissionsvermögen steigt mit der Beweglichkeit. – Parallelität. –

Dieses Verhalten ist nur aus einer Überlagerung von Stoßionisation und Elektrolyse zu erklären."

Mit diesen Schlußfolgerungen, namentlich mit Satz 1, kann ich mich nicht einverstanden erklären. Murawkin hat seine Gläser bei 730° C–1330° C auf Emission untersucht. Ein Vergleich mit den Messungen von Heydweiller und Kopfermann, die sich auf 250° C–450° C beziehen, ist nicht statthaft. Bei allen seinen Betrachtungen hat G. C. Schmidt stets betont, daß der Vergleich bei derselben Temperatur durchgeführt werden muß. Bei den tiefen Temperaturen haben wir es ausschließlich mit einer Wanderung der positiven Ionen zu tun, und entsprechend werden auch nur positive Ionen emittiert (Kahra). Bei höheren Temperaturen treten daneben auch negative Träger auf, ein Beweis dafür, daß jetzt noch andere Vorgänge sich geltend machen. Diese bestehen wahrscheinlich in einer Dissoziation des bei tiefen Temperaturen unbeweglichen komplexen Anions und in Ladungsumlagerungen. Hierbei spielt wohl die thermische und die Stoßionisation eine Rolle. Trotz der großen Differenz zwischen den von Murawkin und Heydweiller-Kopfermann angewandten Temperaturen bleibt bemerkenswert, daß die Reihenfolge in beiden Reihen ähnlich ist: $Na > K > Ca$ (Silizium und Sauerstoff wandern bei den Versuchen von Heydweiller und Kopfermann nicht, da sie fest miteinander verbunden sind zu einem komplexen Ion $(SiO_2)_n$).

1) a. a. O.
2) a. a. O.
3) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **75**, 368, 1924.
4) a. a. O.
5) ebenda S. 386–387.

1) A. Heydweiller und F. Kopfermann, Ann. d. Phys. **32**, 739, 1910.
2) In der Originalabhandlung ist als Temperaturintervall 250° C–450° C angegeben.

Jedenfalls widerlegen die Messungen von Murawkin nicht den Satz III von G. C. Schmidt, daß dasjenige Ion emittiert wird, welches bei derselben Temperatur wandert.

§ 6. Ergebnisse.

1. Nimmt man die Stromstärke der Emission in Abhängigkeit von der Zeit auf, so erhält man eine Kurve, die zunächst abnimmt und später annähernd konstant wird.
2. Dieser Kurvenverlauf wird bedingt durch zwei sich überlagernde Vorgänge:
   a) durch einen inneren: thermische (reversible) Gitterauflockerung, die für sich allein eine annähernd konstante Kurve geben würde,
   b) durch einen Oberflächenvorgang: Verschwinden von Lockerstellen an der Oberfläche, insbesondere durch Feuchtigkeit. Dieser allein ist für den Steilabfall der Kurve verantwortlich.
3. Durch Erhöhung der Temperatur wird die Stärke der Emission gesteigert.
4. Wenn man die Emission bei einer bestimmten Temperatur festgestellt hat und erhitzt auf höhere Temperatur, so erhält man beim Zurückgehen auf die ursprüngliche Temperatur eine kleinere Emission.
5. Diese Abnahme ist um so größer, je höher man das Glas erhitzt hat.
6. Nach einer genügend langen Unterbrechung des Versuches kann man eine Erholung feststellen.
7. Diese Erholung ist aber nur so groß, daß wir trotz allem eine dauernde Verarmung des Glases an Ionen vor uns haben.
8. Der Emissionspunkt aller untersuchten Gläser liegt bei 160° C, auch noch, nachdem die Proben gelagert haben.
9. Eine Erhöhung des Natriumzusatzes bewirkt eine Steigerung der Stromstärke. (Die Stromstärke beim 30-Proz.-Glas ist bei gleicher Temperatur etwa dreimal größer als die des 2-Proz.-Glases.)
10. Die Stromstärke liegt für alle Gläser bei einer Länge der Röhren von 2 cm und 0,5–0,6 mm Durchmesser innerhalb der Temperaturgrenzen von 160° C–230° C in der Größenordnung von 10^{-14} Amp. (Die Emission läßt sich selbstverständlich noch weiter steigern durch Erhöhung der Temperatur.)
11. Einfluß von Feuchtigkeit erhöht die Emission. Innerhalb der alten Temperaturgrenzen konnte bei einer 30-Proz.-Probe nach fünfwöchiger Lagerung eine Stromstärke von $4 \cdot 10^{-10}$ Amp. erreicht werden.
12. Es wird die Gültigkeit des Satzes III von G. C. Schmidt entgegen der Behauptung von Murawkin nachgewiesen.

Die vorstehende Untersuchung wurde mit Unterstützung der Helmholtz-Gesellschaft durchgeführt. Für die Bewilligung von Mitteln spreche ich ihr meinen Dank aus.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Geheimrat Professor Dr. G. C. Schmidt für seine stete Hilfe und Unterstützung.

(Eingegangen 15. Juli 1932.)

BESPRECHUNGEN.

A. Boutaric, Les Colloides et l'État Colloidal. 252 S., 28 Abb. Libraire Félix Alcan, Paris. Preis 18 Fr.

Das Buch stellt eine Zusammenstellung von Vorlesungen dar, die der Verfasser an der Universität Dijon gelesen hat. Der Verfasser gibt eine Einführung und einen allgemeinen Überblick über das Gebiet der Kolloide. Das Buch beschränkt sich auf die elementarsten Grundlagen der Kolloidchemie unter Verzicht theoretischer Ausführungen. Es mag vielleicht für denjenigen geeignet erscheinen, der sich mit den Grunderscheinungen der Kolloidchemie vertraut machen will. Für den speziell in Kolloidchemie Interessierten kommt das Buch nicht in Frage, was wohl auch nicht in der Absicht des Verfassers gelegen hat.

H. Erbring.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Berlin Dr. Hans-Joachim Schumacher für Chemie.

Ernannt: Der Professor an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Erich Schmid zum ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Freiburg (Schweiz), der ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Gießen Dr. Walter Bothe in gleicher Eigenschaft an der Universität Heidelberg, der Lektor an der Universität Kopenhagen Dr. Hakon Lund zum ord. Professor der Chemie an der im Entstehen begriffenen Universität Aarhus (Jütland).

Vom Lehramt zurück: Der Professor der Experimentalphysik an der Universität Freiburg (Schweiz) Dr. Paul Joye (infolge Übernahme der Direktion der Kantonalen Freiburger Elektrizitätswerke).

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.